

VIA AZIMINE ZU TRIAZIRIDINEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
CHRISTIAN LEUENBERGER
von Walterswil BE

Begutachtet von Prof. Dr. A. S. Dreiding

Zürich 1981
Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507218_0015

VIA AZIMINE ZU TRIAZIRIDINEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
CHRISTIAN LEUENBERGER
von Walterswil BE

Begutachtet von Prof. Dr. A. S. Dreiding

Zürich 1981
Zentralstelle der Studentenschaft

VIA AZIMINE ZU TRIAZIRIDINEN

von Dr. G. B. B. B. B.

aus Bonn

Verlag von J. B. B. B. B.

1912

Preis 10 Mark

Verlag von J. B. B. B. B.



Dr. G. B. B. B. B.

1912

Verlag von J. B. B. B. B.

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

In erster Linie Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding, der für die Arbeitsbedingungen besorgt war, unter denen sich wirklich arbeiten liess.

Im weiteren Herrn Dr. L. Hoesch für viele wertvolle Anregungen.

Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn für die Hilfe bei der Interpretation von NMR.-Spektren und den Herren E. Vonbank und T. Jenni für die Geduld und Sorgfalt bei der Aufnahme dieser Spektren.

Den Herren dipl. chem. H. Liechti und dipl. chem. O. Marks für die Herstellung von Ausgangsmaterial.

Frau R. Karpf für die sorgfältige Reinschrift des Manuskriptes.

Meinen Kollegen für ihre stete Hilfsbereitschaft und wertvollen Diskussionsbeiträge.

the first of these is the fact that the first of the three
main groups of the population is the one which is the most
numerous and the most important.

The second of these is the fact that the second of the three
main groups of the population is the one which is the most
numerous and the most important.

The third of these is the fact that the third of the three
main groups of the population is the one which is the most
numerous and the most important.

The fourth of these is the fact that the fourth of the three
main groups of the population is the one which is the most
numerous and the most important.

The fifth of these is the fact that the fifth of the three
main groups of the population is the one which is the most
numerous and the most important.

The sixth of these is the fact that the sixth of the three
main groups of the population is the one which is the most
numerous and the most important.

The seventh of these is the fact that the seventh of the three
main groups of the population is the one which is the most
numerous and the most important.



INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	11
1.1. Azimine	11
1.1.1. Definition und Einteilung der Azimine	11
1.1.2. Nomenklatur der Azimine	12
1.1.3. Synthese von Aziminen	13
1.1.4. Probleme bei der Strukturzuordnung der Azimine	15
1.2. 1-Aminoazimine	19
1.2.1. Vorbemerkungen	19
1.2.2. Oxidation von 1,1-disubstituierten Hydra- zinen in Gegenwart von 4-Phenyl-1,2,4- -triazolin-3,5-dion	19
1.2.3. Oxidation von N-Amino-phthalimid in Ge- genwart von aliphatischen und aromati- schen Azoverbindungen	20
1.2.4. Strukturzuordnung der 1-Phthalimido- -azimine	22
1.2.5. Chemische Eigenschaften der 1-Amino-azimine	26
1.2.6. Eigenschaften der funktionellen Gruppe Azimin	30
1.3. Eigenschaften von Phthalimido- und Alkoxycarbonyl- -nitren	33
1.3.1. Vorbemerkungen	33
1.3.2. Eigenschaften von Phthalimido-nitren	36
1.3.3. Eigenschaften von Alkoxycarbonyl-nitrenen	39
1.4. Synthese und Eigenschaften von gesättigten Hetero- -Dreiringen mit zwei oder mehr Heteroatomen	44
1.4.1. Bekannte gesättigte Hetero-Dreiringen mit C, N und O	44

1.4.2. Thermodynamische und kinetische Eigenschaften von Hetero-Dreiringen	46
1.4.3. Methoden zur Darstellung von gesättigten Hetero-Dreiringen mit zwei oder drei Heteroatomen	46
1.4.4. Mechanistische Aspekte der Bildung von Hetero-Dreiringen	51
1.4.5. Stereochemische Aspekte	54
2. Problemstellung	59
3. Eigene Arbeiten	60
3.1. Untersuchungen zur Stereoisomerie an der N(2), N(3)-Bindung von 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimin	60
3.1.1. Einleitung	60
3.1.2. Die UV.-Spektren von (2Z)- und (2E)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (<u>44</u> und <u>45</u>)	61
3.1.3. Synthese und Eigenschaften eines an N(2), N(3) konfiguratativ fixierten (2E)-Azimins	64
3.1.4. Addition von Phthalimido-nitren an (E)- und (Z)-Azoisopropan	65
3.1.5. Modell für die Reaktion von Phthalimido-nitren mit Azoverbindungen unter Berücksichtigung der bisherigen Resultate	68
3.1.6. Stereoisomerisierung von (2Z)- und (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (<u>82a</u> und <u>82b</u>)	71

3.1.7. Thermolyse von (2Z)- und (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (<u>82a</u> und <u>82b</u>) sowie von 2,3-(cis-Cyclopentan-1,3-diyl)-1-phthalimido-azimin (<u>80</u>)	75
3.1.8. Photolyse von (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (<u>82a</u>)	79
3.2. Darstellung und Eigenschaften von 1-Alkoxy-carbonyl-azimin	84
3.2.1. Frühere Versuche zur Addition von Alkoxy-carbonyl-nitren an Azoverbindungen	84
3.2.2. Darstellung von Alkoxy-carbonyl-nitrenen (<u>49</u>)	85
3.2.3. (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diaryl-azimine (<u>100</u>)	87
3.2.4. Darstellung von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-azimin (<u>105</u> , <u>106</u> , <u>107</u>)	90
3.2.5. Thermische Fragmentierung von (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (<u>101</u>)	96
3.2.6. Thermische Stereoisomerisierung von (2E)-1-Alkoxy-carbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (<u>105b</u> und <u>106b</u>)	99
3.2.7. Thermolyse von (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (<u>105a</u>)	101
3.3. Darstellung und Eigenschaften von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-triaziridinen	103
3.3.1. Vorbemerkungen	103
3.3.2. Bestrahlung von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-diisopropyl-azimin	104
3.3.3. Sicherung der Triaziridinstruktur	106
3.3.4. Darstellung eines cis-1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-triaziridins	115
3.3.5. Mechanistische Aspekte der Photocyclisierung	119

3.3.6. Berechnung der Inversionsbarriere von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-tria- ziridin	119
3.3.7. Thermische Ringöffnung von cis- und trans- -1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-triaziridin	122
4. Experimentelles	125
4.1. Allgemeines	125
4.1.1. Chromatographiemethoden	125
4.1.2. Reinheitskriterien	127
4.1.3. Spektroskopische Daten	127
4.1.4. Abkürzungen	129
4.1.5. Lösungsmittel	129
4.1.6. Serviceleistungen	130
4.2. Bleitetraacetat-Oxidation von N-Aminophthalimid in Gegenwart von Azoverbindungen	131
4.3. Eigenschaften von 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azi- minen	133
4.3.1. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung von (2E)- in (2Z)-2,3-Diisopropyl-1- -phthalimido-azimin (<u>82b</u> → <u>82a</u>)	133
4.3.2. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung von (2Z)- bzw. (2E)-2,3-Di-p-tolyl-1- -phthalimido-azimin (<u>26</u> bzw. <u>27</u> , R = $C_6H_4CH_3(p)$)	134
4.3.3. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung von (2Z)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido- -azimin (<u>44</u>) in das (2E)-Isomere <u>45</u>	135
4.3.4. Thermolysen	135
4.3.5. Hydrierung von N,N'-(cis-Cyclopent-2-en- -1,4-diyl)-N,N'-phthaloylhydrazin (<u>89</u>)	137

4.3.6. Photolysen von (2Z)-2,3-Diisopropyl- -1-phthalimido-azimin (<u>82a</u>)	137
4.3.7. Photolysen von (2E)-2,3-Diisopropyl- -1-phthalimido-azimin (<u>82b</u>)	141
4.3.8. Photolyse von 2,3-(cis-Cyclopentan- -1,3-diyl)-1-phthalimido-azimin (<u>80</u>)	142
4.4. Synthese von [(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]-carb- amidsäurealkylester (<u>59</u>) und α -Elimination von p-Nitrobenzolsulfonsäure in Gegenwart von Azoverbindungen	143
4.4.1. Synthese von [(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]- -carbamidsäureäthylester (<u>96</u>)	143
4.4.2. Synthese von [(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]- -carbamidsäuremethylester (<u>97</u>)	143
4.4.3. α -Elimination von p-Nitrobenzolsulfon- säure aus [(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]- -carbamidsäurealkylester (<u>59</u>) in Gegen- wart von Azoverbindungen	144
4.5. Eigenschaften von 1-Alkoxycarbonyl-aziminen	149
4.5.1. Stereoisomerisierung von (2E)- in (2Z)- -1-Alkoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azi- min (<u>105b</u> bzw. <u>106b</u> in <u>105a</u> bzw. <u>106a</u>)	149
4.5.2. Thermolysen von 1-Alkoxycarbonyl-azi- minen	149
4.6. Darstellung von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl- -triaziridinen	151
4.6.1. 1-Aethoxycarbonyl-2,3-trans-diisopro- pyl-triaziridin (<u>116</u>)	151
4.6.2. Von trans-2,3-Diisopropyl-1-methoxycar- bonyl-triaziridin (<u>117</u>)	152
4.6.3. 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan- -1,3-diyl)-triaziridin (<u>128</u>)	154

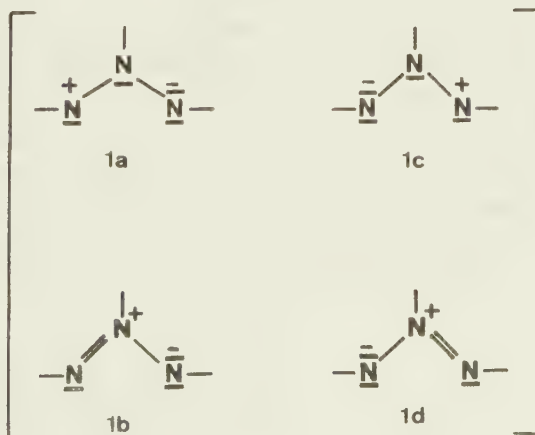
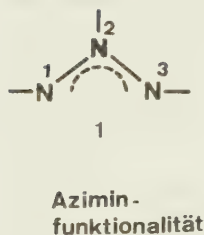
4.6.4. Bestrahlung von Azidoameisensäureäthyl- ester (<u>58</u>)	154
4.7. Thermolysen von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl- -triaziridinen	155
4.7.1. Aus 1-Aethoxycarbonyl-2,3-trans-diisopro- pyl-triaziridin (<u>116</u>) in siedendem CDCl_3	155
4.7.2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse aus 1-Methoxycarbonyl- -2,3-trans-diisopropyl-triaziridin (<u>117</u>) in CDCl_3 bei RT	156
4.7.3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse aus 1-Aethoxycarbonyl-2,3- -(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-triaziridin (<u>128</u>) in CDCl_3 bei 22°	156
4.7.4. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Thermoly- se aus 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclo- pentan-1,3-diyl)-triaziridin (<u>128</u>) in C_6D_6 analog zu 4.7.3.	156
5. Zusammenfassung der Hauptresultate	157
6. Literaturverzeichnis	162
Lebenslauf	175

1. Einleitung

1.1. Azimine

1.1.1. Definition und Einteilung der Azimine

Unter Azimin versteht man die Funktionalität bestehend aus einer Kette von drei Stickstoffatomen, von denen jedes einen einfach gebundenen Substituenten trägt. Sie gehören nach der Systematik von Huisgen [1] in die Klasse der intern oktettstabilisierten 1,3-Dipol-Funktionalität, weil das mittlere N-Atom den Elektronenmangel an einem der endständigen N-Atome mit zusätzlicher Bindung zu beseitigen vermag. Damit besitzen die drei Stickstoffatome in beiden mesomeren Grenzstrukturen 1b und 1d formal ein Elektronenoktett. Die vier mesomeren Grenzstrukturen 1a-d beschreiben wir aus Gründen, die später noch erklärt werden (vgl. Abschnitt 1.2.6.), durch die Formel 1, wobei die Punkte die formale Anderthalbbindung zwischen benachbarten N-Atomen andeuten sollen.



Substanzen mit der Azimin-Funktionalität heissen Azimine. Die Zahl der bis jetzt beschriebenen Azimine ist nicht gross.

Trotzdem lassen sich drei Typen von Aziminen unterscheiden:

1. Cyclische Azimine, mit allen drei Stickstoffatomen im Ring,
2. semicyclische Azimine, mit zwei Stickstoffatomen in einem Ring und 3. offenkettige Azimine. Dieses Einteilungsprinzip wurde erstmals von Kerber [2] angewendet.

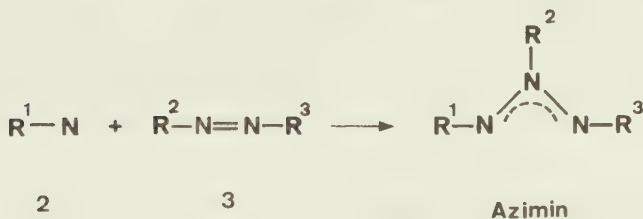
1.1.2. Nomenklatur der Azimine

Die Bezeichnung "Azimin" für die Funktionalität 1 wurde von Huisgen [1] vorgeschlagen. Die Anwendung dieses Trivialnamens auf Substanzen ist insofern problematisch, als in cyclischen bzw. semicyclischen Aziminen alle drei bzw. zwei Stickstoffatome zu einem heterocyclischen System gehören und damit dessen Stammname tragen. Die IUPAC-Regel C-87 [3] setzt für offenkettige Azimine unter Betrachtung der Grenzformeln 1b bzw. 1d den Stammmamen "Diazeniumimid"; Chemical Abstracts bezeichnet sie als "Triazeniumhydroxide inner salt". Bei semicyclischen Aziminen verwendet man nach [4] das Präfix Amino für das Stickstoffatom ausserhalb des Rings, das Ringsystem mit den beiden übrigen Stickstoffatomen bestimmt den Stamm. Auch hier endet der Stamm auf ium und die Verbindungen werden ebenfalls als "hydroxide inner salt" bezeichnet. Da wir an den Eigenschaften der Azimin-Funktionalität interessiert sind, behalten wir in dieser Arbeit überall "Azimin" als Stammname bei und nummerieren die Aziminstickstoffatome von 1 bis 3, wie in 1 gezeichnet.

1.1.3 Synthese von Aziminen

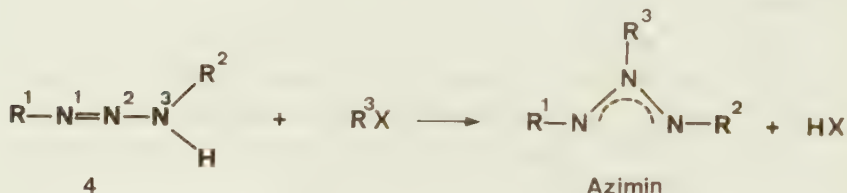
Für die Synthese von Aziminen wurden bis jetzt drei Wege benutzt:

1.1.3.1. Verknüpfung (intra- oder intermolekular) zwischen einer N₁-Einheit 2, die - zumindest formal - als Nitren in die Reaktion eingeht, mit der N=N-Doppelbindung einer Azoverbindung 3.



Die N₁-Komponente 2 wird dabei in einer Reihe für die Herstellung von Nitrenen typischen Reaktionen in situ in Gegenwart von Azoverbindungen 3 hergestellt, so z.B. durch Oxidation einer primären Aminogruppe [5-11], durch Desoxygenierung von Nitrogruppen [12-15] und durch thermo- oder photolytische Stickstoffabspaltung aus einem Azid [15-17].

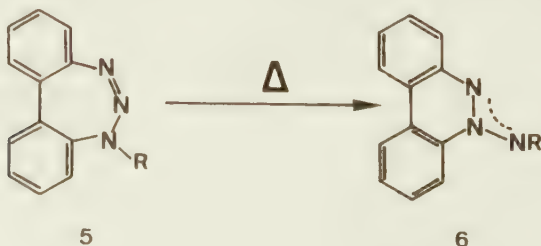
1.1.3.2. Alkylierung [18-20], Arylierung [19] oder Aminierung [21] von 1,3-disubstituierten Triazenen 4



Dabei entstehen in der Regel Gemische bestehend aus Aziminen (durch Substitution an N(2) des Triazens 4) und aus dreifach substituierten Triazenen 7 (durch Substitution an N(3) des Triazens 4).

1.1.3.3. Uebrige Methoden

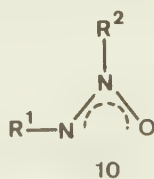
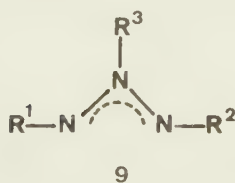
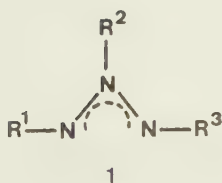
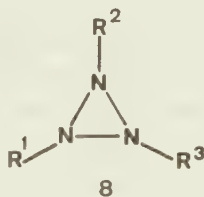
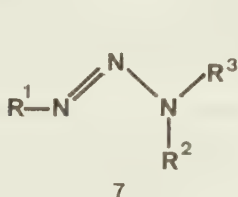
Als weitere spezielle Methoden für die Darstellung von Aziminen findet man die Isomerisierung des Triazepins 5 (R=H) (ein Triazen) zum Azimin 6 [22-25], die Aminierung von Azoverbindungen [21-22] sowie die elektrocyclische Ringöffnung des reaktiven $\Delta(4)$ -Tetrazols (s. Abschnitt 1.1.4.4.), das seinerseits durch 1,3-dipolare Cycloaddition erhalten wurde [26-27].



1.1.4. Probleme bei der Strukturzuordnung der Azimine

1.1.4.1. Vorbemerkungen

Bis jetzt hat sich die Strukturzuordnung der Azimine 1 jedesmal schwierig erwiesen, weil bis heute kein hervorragend charakteristisches chemisches oder spektroskopisches Verhalten der Funktionalität "Azimin" gefunden wurde. Insbesondere war eine Unterscheidung von Alternativen wie z.B. von Triazenen 7, von Triaziridinen 8, aber auch von konstitutionsisomeren Aziminen 1 und 9 recht schwierig.

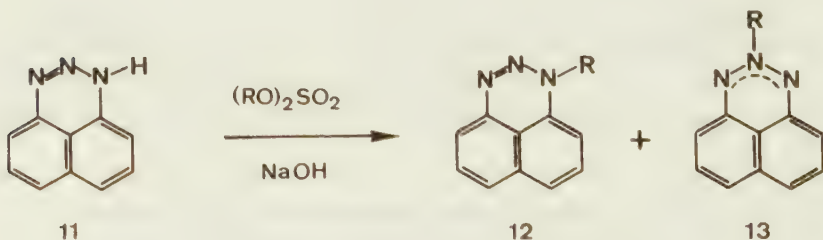


Als wichtigste Hilfsmittel zur Unterscheidung der Azimine 1 und 9 von den alternativen Strukturen 7 und 8 erwiesen sich die UV-Spektroskopie, Vergleiche ihrer UV- und ¹H-NMR-Spektren mit denen von iso- π -elektronischen Azoverbindungen 10 sowie die Röntgenstrukturanalyse. In den folgenden Kapiteln 1.1.4.2. bis 1.1.4.4. werden einige Zuordnungsbeispiele beschrieben.

1.1.4.2. Cyclische Azimine durch Zuordnung mittels UV-Spektroskopie

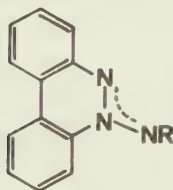
Bis heute kennt man nur solche cyclische Azimine, in denen alle übrigen Ringglieder sp_2 -hybridisierte Atome sind. Das π -System (und damit die formalen Ladungen) der Aziminstickstoffatome erfährt so eine zusätzliche Delokalisierung über das gesamte aromatische π -System.

Perkins [18] alkylierte 1H-Naphtho [1,8-d,e]-triazen (11) und erhielt neben dreifach substituierten Triazenen 12 auch an N(2) substituierte Azimine 13, vom Autor als Triazinderivate bezeichnet. Die Zuordnung der Produkte 12 zu den Triazenen erfolgte aufgrund der Aehnlichkeit der IR- und UV-Spektren mit den entsprechenden Spektren des Triazens 11, im Gegensatz zu 12 sind die UV-Absorptionen des blauen 13 deutlich nach höheren Wellenlängen verschoben. Eine Triaziridinstruktur für 13 konnten die Autoren mit spektroskopischen Methoden allerdings nicht ausschliessen.

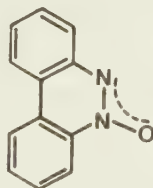


1.1.4.3. Semicyclische Azimine durch Vergleich mit den entsprechenden Azoxyverbindungen

Auch bei den bis heute bekannten semicyclischen Aziminen sind die übrigen Glieder des Rings sp_2 -hybridisierte Atome. Damit gehören also zwei der Aziminstickstoffatome zu einem delokalisierten (aromatischen) Ringsystem. Ein Beispiel dazu sind die von Storr et al. [22] beschriebenen Benzocinnolinium-N-imide 6. Die UV- und ^1H -NMR-Spektren von 6 waren denjenigen des iso- π -elektronischen Benzocinnolinium-N-oxids 14 sehr ähnlich.



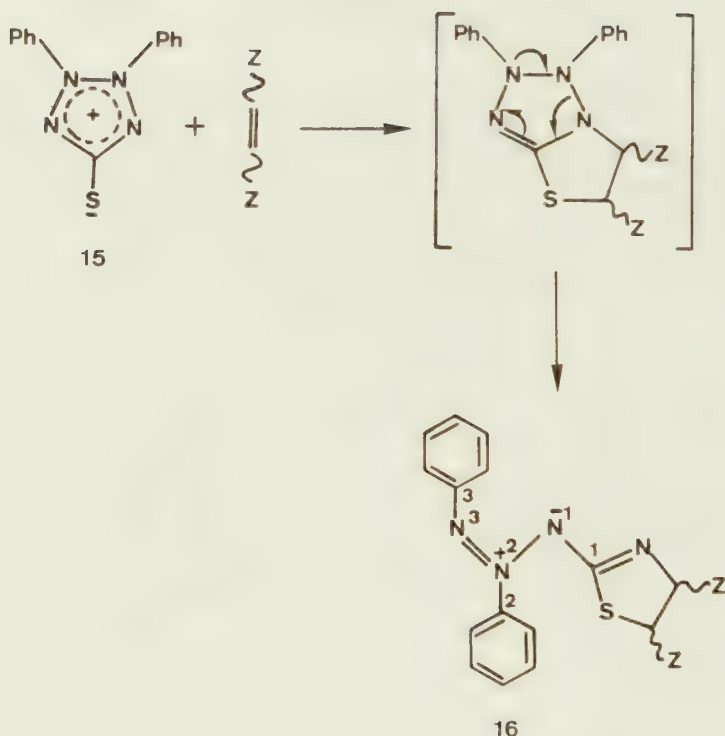
6



14

1.1.4.4. Offenkettige Azimine durch Röntgenstrukturanalysen

Bei den bis heute beschriebenen offenkettigen Aziminen, die durch Röntgenstrukturanalysen gesichert sind, handelte es sich zum grössten Teil um 1-Aminoazimine, die im Kapitel 1.2. näher beschrieben werden. Die einzigen nichtaminosubstituierten offenkettigen Azimine wurden von Boyd et al. [26-27] durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Dehydrodithizon 15 erhalten.



Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, liegen die Atome N(1), N(2), N(3) und C(2) im Azimin 16 in einer Ebene. Die N(2), N(3)-Bindung ist fast so kurz wie eine N,N-Doppelbindung, die N(1),N(2)-Bindung ist länger. Ebenso ist die N(2),C(2)-Bindung länger als die N(3),C(3)-Bindung. Die Autoren glauben auf Grund dieser Befunde, dass der gezeichneten Grenzformel mit der positiven Ladung auf N(2) und der negativen Ladung auf N(1) ein besonderes Gewicht zukommt.

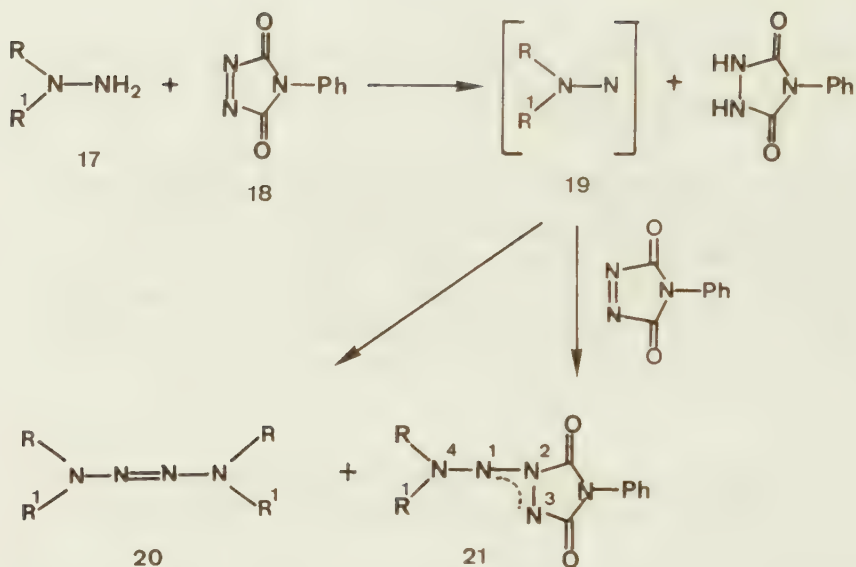
1.2. 1-Aminoazimine

1.2.1. Vorbemerkungen

Die gesonderte Behandlung der 1-Aminoazimine hat zwei Gründe. Einmal befasst sich ein Teil der vorliegenden Arbeit mit Aminoaziminen. Zum anderen ist es fraglich, ob es sich bei aminosubstituierten Aziminen nicht um Spezialfälle von Aziminen handelt; der Einfluss der Aminogruppe auf das Aziminsystem ist bisher in keiner Arbeit untersucht worden.

1.2.2. Oxidation von 1,1-disubstituierten Hydrazinen in Gegenwart von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (18)

Die bisher bekannten Aminoazimine wurden durch Oxidation von Hydrazin- bzw. Hydrazidderivaten in Gegenwart von Azoverbindungen erhalten. Fahr et al. [5] beschrieben unter anderem das Aminoazimin 21, das sie durch Reaktion von 1 Äquivalent des 1,1-disubstituierten Hydrazins 17 mit 2 Äquivalenten 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (18) $\rightleftharpoons$ PTD erhalten hatten. Die Autoren erklären die Bildung des Azimins 21 über den Angriff eines intermediären Aminonitrens 19, das durch Oxidation des Hydrazins 17 mit einem Äquivalent PTD 18 entstanden ist, an das Azosystem im PTD 18. Als Beweis für das Auftreten eines intermediären Nitrens 19 betrachten die Autoren die Bildung des Tetrazens 20, das formal durch Dimerisierung des Nitrens 19 entsteht.



Weidenborner [28] bewies die Struktur des Azimins 21 röntgenographisch. Die drei N,N-Bindungen sind alle kürzer als normale N,N-Einfachbindungen (1,44 Å), der Abstand N(1), N(2) ist nur wenig länger als der einer Doppelbindung (1,24 Å). Der Abstand N(1), N(4) (1,34 Å) ist sogar kürzer als N(2), N(3) (1,36 Å), womit der erwähnte Einfluss der Aminogruppe (vgl. Abschnitt 1.2.1.) auf das Aziminsystem deutlich wird.

1.2.3. Oxidation von N-Amino-phthalimid in Gegenwart von aliphatischen und aromatischen Azoverbindungen

Die ersten offenkettigen Azimine wurden von Hoesch und Karpf [9] bei der Oxidation von N-Amino-phthalimid (22) in Gegenwart von E- und Z-konfigurierten aromatischen und E-konfigurierten aliphatischen Azoverbindungen 24 und 25 gefunden.

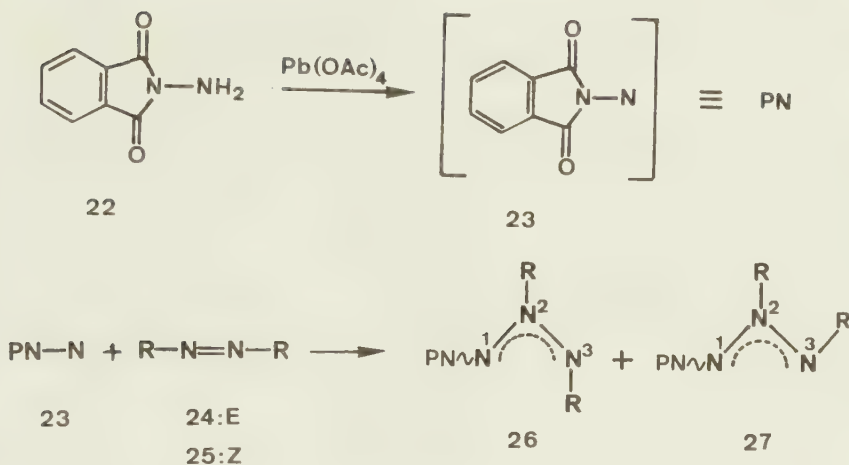


Tabelle 1: Addition von Phthalimido-nitren (23) an E- und Z-
konfigurierte Azoverbindungen 24 und 25

R	R-N=N-R	<u>26</u> (2Z)	<u>27</u> (2E)
		% Ausb	% Ausb
C_6H_5	E <u>24</u>	6	28
	Z <u>25</u>	3	79
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	E <u>24</u>	7	15
	Z <u>25</u>	3	93
CH_3	E <u>24</u>	40	2
CH_3CH_2	E <u>24</u>	57	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$	E <u>24</u>	47	

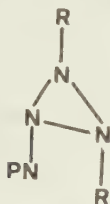
Mit Hilfe der Argumente, die in Abschnitt 1.2.4. zusammengefasst werden, gelang es den Autoren, den Addukten in Tabelle 1 die 1-Aminoazimin-Strukturen 26 bzw. 27 zuzuordnen. Die Autoren postulieren die Bildung dieser Azimine über den Angriff eines intermediär gebildeten Phthalimido-nitrens (23) an die Azoverbindung 24 bzw. 25, in Anlehnung an die Untersuchungen über die Addition des Nitrens 23 an Olefine, über die im Abschnitt 1.3.2.3. noch zu berichten sein wird. Mit allen Azoverbindungen 24 bzw. 25 bildeten sich jeweils zwei stereoisomere 1-Phthalimido-azimine 26/27, wobei in den beiden letzten Fällen der Tabelle 1 nur das Hauptisomere rein isoliert wurde. Es ist bemerkenswert, dass die Addition an die (Z)-konfigurierten aromatischen Azoverbindungen 25 merklich bessere Gesamtausbeuten an Aziminen lieferte als die entsprechenden (E)-Azoverbindungen 24. Zudem fällt auf, dass (Z)- und (E)-konfigurierte Arylazoverbindungen 24 und 25 in beiden Fällen zum (2E)-Azimin 27 als Hauptprodukt führten, während die (E)-konfigurierten aliphatischen Azoverbindungen 24 die (2Z)-Azimine 26 als stark überwiegende Hauptprodukte lieferten.

1.2.4. Strukturzuordnung der 1-Phthalimido-azimine 26 und 27

Die Konstitution der Azimine 26 und 27 wurde von den Autoren [9] aufgrund folgender Beobachtungen abgeleitet:

MS, Elementaranalyse, IR- und ¹H-NMR-Spektren wiesen die Produkte 26 und 27 als 1:1-Addukte von Phthalimido-nitren (23) und der jeweiligen Azoverbindung aus. Die alternativen Triaziridin-Strukturen 28-30, welche durch cheletrope Addition des Phthalimido-nitrens (23) an die jeweilige Azoverbindung entstanden sein könnten, wurden aus folgendem Grund verworfen: Die Addukte 26 und 27 zeigen alle im ¹H-NMR-Spektrum Nicht-äquivalenz der Alkyl- bzw. Arylsubstituenten. Unter der Vor-

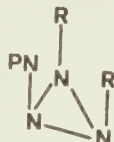
aussetzung, dass es sich bei den isomeren Adduktepaaren 26/27 tatsächlich um Stereoisomere handelt (siehe unten), kann man die Triaziridin-Strukturen 28-30 ausschliessen. Denn nur in einem der drei möglichen Stereoisomeren, nämlich in 28, wäre Nichtäquivalenz der Substituenten R zu erwarten.



28



29

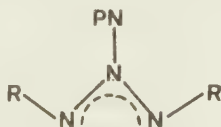


30

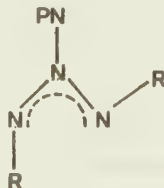
Ebenso kann aus der Nichtäquivalenz der Substituenten R eine via Triaziridin entstandene 2-Phthalimido-azimin-Konstitution (Stereoisomere 31-33) ausgeschlossen werden.



31

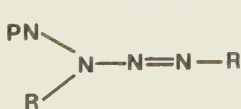


32

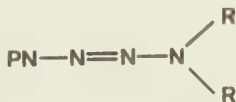


33

Aus dem Resultat der Thermolyse der Addukte 26 und 27 (siehe Abschnitt 1.2.5.) schlossen die Autoren, dass die Alkyl- bzw. Arylsubstituenten an benachbarten Stickstoffatomen sitzen müssen. Damit konnten sie auch die 1-Tetrazen-Konstitution 34 oder die 2-Tetrazen-Konstitution 35 ausschliessen.

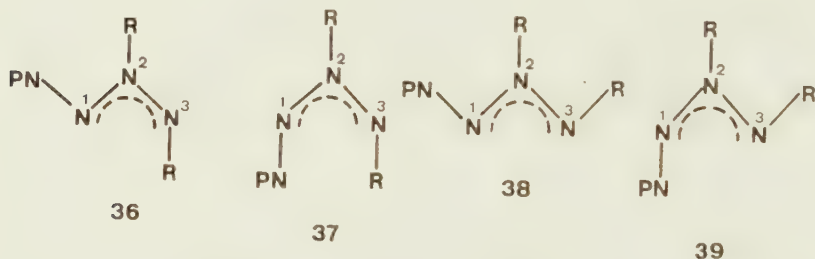


34

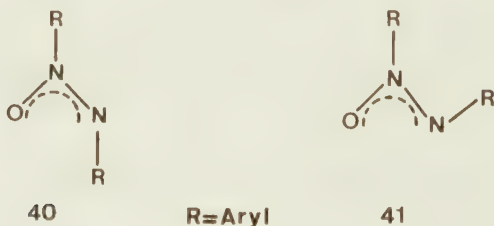


35

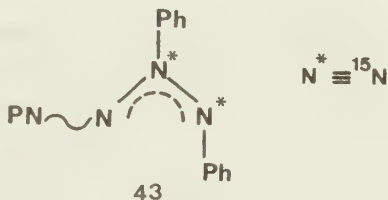
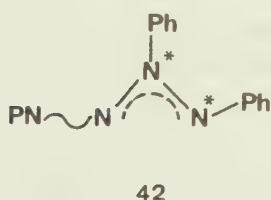
Zur Frage der Konfiguration der 1-Phthalimido-azimine 26 bzw. 27 zogen die Autoren a priori vier Stereoisomere 36-39 in Betracht. Dass es sich bei den beiden Isomeren, die sie jeweils erhalten haben, um Stereoisomere handelte, schlossen die Autoren aus der leichten thermischen Ueberföhrbarkeit gewisser Isomere ineinander (s. Abschnitt 1.2.5.).



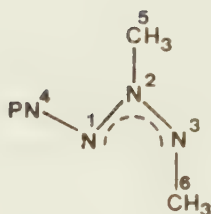
Die Autoren postulierten, dass sich die stereoisomeren Azimine 26 und 27 in der Konfiguration der Substituenten R um die N(2),N(3)-Bindung unterscheiden. Ein wichtiges Argument dafür, und auch für die Zuordnung bei den Konfigurationen, liess sich aus einem Vergleich der UV.-Spektren oberhalb 290nm der aromatischen Azimine 26 und 27 mit denjenigen der iso- π -elektronischen Azoxyverbindungen 40 und 41 erhalten, die bei gleicher Konfiguration der Arylgruppen jeweils ähnliche Spektren in Bezug auf die Lage und Extinktion der Absorptionsmaxima zeigten.



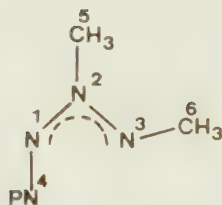
Eine weitere Studie von Leuenberger [10] und Schwotzer [29] anhand der ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektren der beiden stereoisomeren 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3- ^{15}N , ^{15}N -azimine (42) und (43) bekräftigten die bisher genannten Strukturargumente für die aromatisch substituierten Azimine. Die ^{15}N -NMR-Spektroskopie erwies sich als besonders nützlich, um das Azimingerüst spektroskopisch zu erfassen. So konnte für 42 und 43 die Nichtäquivalenz von N(2) und N(3) gezeigt werden und mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie, dass die Phenylgruppen in 42 und 43 an N(2) und N(3) gebunden sind.



Die Röntgenstrukturanalysen der beiden stereoisomeren 2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimine 44 und 45 von Moor [30] bestätigten die bisherige Strukturzuordnung als 1-Phthalimido-azimine 26 und 27. Dabei zeigte es sich, dass in beiden Molekülen, jedenfalls im Kristall, die drei Stickstoffatome N(1), N(2) und N(3) eine gemeinsame Ebene mit ihren unmittelbaren Nachbarn N(4), C(5) und C(6) bilden. Die Röntgenstrukturanalyse, die in Abschnitt 1.2.6. näher diskutiert wird, zeigte, dass es sich bei den Stereoisomeren 44 und 45 im Kristall um (1E, 2Z)- und (1Z, 2E)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin handelte. Die Ziffern 1 bzw. 2 vor den stereochemischen Spezifikationen bezeichnen die stereogenen Zentren N(1), N(2) bzw. N(2), N(3). Die Röntgenstrukturanalyse zeigt zwar nur die räumlichen Verhältnisse im Kristall; doch nahmen die Autoren [30] in Analo-



44



45

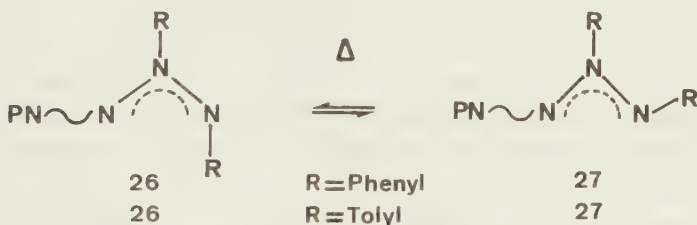
gie zu den aromatischen Aziminen [9] an, dass sich die aliphatischen 1-Phthalimido-azimine auch in Lösung in der Konfiguration der Substituenten um die N(2),N(3)-Bindung unterscheiden und dass sich der Phthalimidosubstituent an N(1) entsprechend anpasst. Diese Annahme wird in den Formeln dadurch ausgedrückt, dass der Phthalimidosubstituent durch eine Wellenlinie mit dem Azimingerüst verbunden wird; das heisst die Konfiguration an der N(1),N(2)-Bindung wird nicht festgelegt.

1.2.5. Chemische Eigenschaften der 1-Amino-azimine

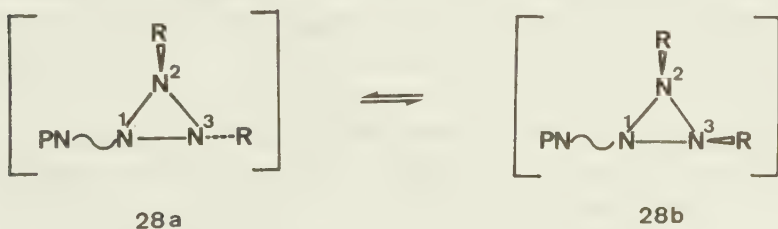
Die chemischen Eigenschaften der 1-Phthalimido-azimine wurden bisher wenig untersucht. Die einzigen bekannten Reaktionen sind die Stereoisomerisierung der aromatischen und die Fragmentierung der aromatischen und der aliphatischen 1-Phthalimido-azimine.

1.2.5.1. Stereoisomerisierung der aromatischen 1-Phthalimido- azimine

Karpf [9] erhielt bei der milden thermischen Isomerisierung in $\text{CHCl}_3/61^\circ/60 \text{ Min.}$ ausgehend von den reinen Verbindungen 26 bzw. 27 ($\text{R}=\text{Phenyl, TolyI}$) Isomerengemische von 27/26. Im Falle von $\text{R}=\text{Phenyl}$ betrug das Verhältnis 2,52/1, für $\text{R}=\text{TolyI}$ 1,22/1.



Auffallend ist, dass das (2E)-Isomere 27 in beiden Fällen im Gleichgewicht überwiegt. Für den Mechanismus der Konfigurationsisomerisierung wurden zwei Hypothesen a) und b) aufgestellt. Nach Hypothese a) folgt ausgehend von 26 zunächst Ringschluss zu einem intermediären Triaziridin 28a, dann Inversion an $\text{N}(2)$ oder $\text{N}(3)$ und nachfolgende Öffnung des Triaziridins 28b zum stereoisomeren Azimin 27 und umgekehrt, wobei sich der Phthalimidosubstituent an N^1 wiederum anpasst.

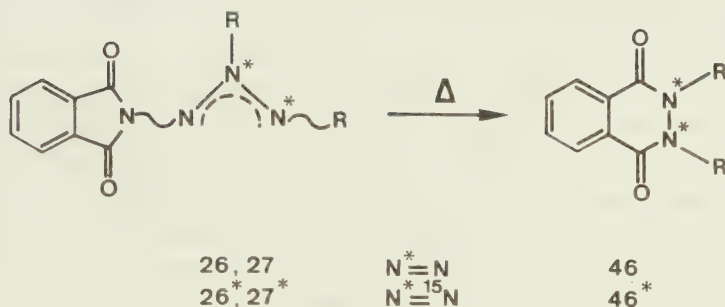


Hoesch [31] zog den Schluss, dass die Stereoisomerisierung nicht über ein intermediäres Triaziridin 28 ablaufen kann, indem der Autor Azimine mit verschiedenen Arylsubstituenten $R(N(2)) \neq R(N(3))$ einsetzte und zeigen konnte, dass die Stereoisomerisierung bezüglich der Kinetik nach 1. Ordnung abläuft und dass keine Konstitutionsisomerisierung auftritt, wie das für ein Triaziridin 28a/b durch alternative Spaltung der Bindung N(1), N(2) und N(1), N(3) hätte der Fall sein sollen. Statt dessen postuliert der Autor in 26 bzw. 27 gemäss Hypothese b) blosse Stereoisomerisierung durch planare Inversion an N(3) bzw. Rotation um die N(2),N(3)-Bindung. Versuche zur Stereoisomerisierung der aliphatischen Azimine wurden lediglich mit den stereoisomeren (2E)- und (2Z)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziminen (44) und (45) unternommen. Karpf [9] fand unter den gleichen Bedingungen wie für aromatische Azimine keine Stereoisomerisierung. Energische thermische Bedingungen führten 44 und 45 in ein anderes Produkt über (s. Abschnitt 1.2.5.2.).

1.2.5.2. Thermische Fragmentierung der aliphatischen und aromatischen 1-Phthalimido-azimine

Karpf [9] erhielt unter energischen thermischen Bedingungen (bei 65°) ausgehend von (2E)- und (2Z)-1-Phthalimido-aziminen (26) und (27) unter Stickstoffabspaltung in 77-97% Ausbeute N,N'-disubstituierte N,N'-Phthaloyl-hydrazine (46).

Im Falle der Diaryl-azimine wurde diese Fragmentierungsreaktion durch 30-stündiges Erhitzen mit jeweils nur einem der Stereoisomeren, das jedoch unter weit mildereren Bedingungen mit dem anderen Stereoisomeren im Gleichgewicht steht, ausgeführt. Im Falle der Dialkyl-azimine wurden beide stereoisomeren Di-



methyl-azimine 44 und 45 erhitzt, wobei energischere Bedingungen notwendig waren als bei den Diaryl-aziminen und das (2Z)-Isomere 44 noch langsamer reagierte (26 Tage, 72% Umsatz) als das (2E)-Isomere 45 (5 Tage, voller Umsatz). Eine Untersuchung über den Mechanismus dieser Fragmentierung wurde von Leuenberger [10] mit dem spezifisch N-Isotopmarkierten Azimin 42/43 ausgeführt: (2Z/2E)-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3- ^{15}N , ^{15}N -azimine 42/43 ergab N,N'-Diphenyl-N,N'-phthaloyl- ^{15}N , ^{15}N -hydrazin (46*) mit einer Isotopenreinheit von mindestens 98%, das heisst, die beiden Stickstoffatome N(2) und N(3) bleiben im Produkt 46 erhalten. Auch bei anderen Aziminen fand beim Erwärmen eine Zersetzung statt. Dabei war die Hauptreaktion eine Spaltung in die Azoverbindung und in das Nitren, was einfach der Rückreaktion zu seinen Bildungsprodukten entspricht. So verhielt sich zum Beispiel das von Fahr [5] beschriebene Amino-azimin 21 (s. Abschnitt 1.2.2.) oder das von Storr [22] beschriebene Benzocinnolinium-N-methylimid (6, $R=CH_3$) (s. Abschnitt 1.1.4.3.).

1.2.6. Eigenschaften der funktionellen Gruppe Azimin

In diesem Abschnitt sollen die Eigenschaften der bisher bekannten offenkettigen Azimine, insbesondere der 1-Amino-azimine zusammengefasst werden. In Tabelle 2 sind die Resultate der Röntgenstrukturanalysen aller bisher untersuchten Azimine aufgeführt. Beide N,N-Bindungen (N(1),N(2)- und N(2),N(3)) sind deutlich kürzer als eine N,N-Einfachbindung (1,44 Å). Sowohl im Falle der Azimine 16a/b von Boyd (Abschnitt 1.1.4.4.) als auch im Falle der 1-Phthalimido-azimine 44 und 45 von Moor (Abschnitt 1.2.4.) betragen die Abstände der N(2),N(3)-Bindung 1,26-1,29 Å, sind also nur wenig länger als eine N,N-Doppelbindung (1,24 Å); die N(1),N(2)-Bindung ist in beiden Fällen etwas länger und liegt im Bereich 1,30-1,33 Å. Die elektronische Situation zwischen N(1), N(2) und N(3) kann damit mit einer gewissen Berechtigung durch eine Änderthalbbindung dargestellt werden (vgl. Abschnitt 1.1.1.). Im Gegensatz zum Azimin 21 von Fahr, wo der Abstand N(1),N(4) mit 1,34 Å etwa in der Grössenordnung einer Azimin-N,N-Bindung liegt, beträgt dieser Abstand im Azimin 44 1,41 Å. Damit können die 1-Phthalimido-azimine 26 und 27 eher als "richtige" Azimine (vgl. Abschnitt 1.2.1.) angesehen werden.

Eine weitere Eigenschaft der offenkettigen Azimine, welche aus den Röntgenstrukturanalysen und ^{15}N - und ^{13}C -NMR-Spektren folgt, ist eine positive Teilladung auf dem mittleren N-Atom. So ist die Bindungslänge der Bindung zwischen N(2) und dem benachbarten C-Atom in beiden Aziminen 16 und 44 deutlich grösser als zwischen N(3) und dem benachbarten C-Atom. Zudem sind die ^1J -Kopplungen zwischen N(2) bzw. N(3) und ihren benachbarten C-Atomen in den ^{13}C -NMR-Spektren der N(2),N(3)- ^{15}N , ^{15}N -azimine 42 und 43 verschieden, womit die relativ grossen Unterschiede in den elektronischen Umgebungen von N(2) und N(3)

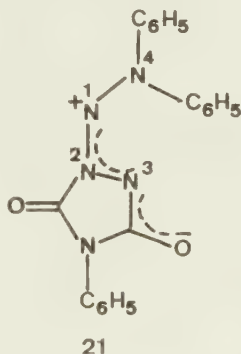
bestätigt werden. Aufgrund dieser Befunde erhalten die Grenzformeln 1b und 1d (vgl. Abschnitt 1.1.1.) ein besonderes Gewicht.

Tabelle 2: Strukturdaten von Aziminen

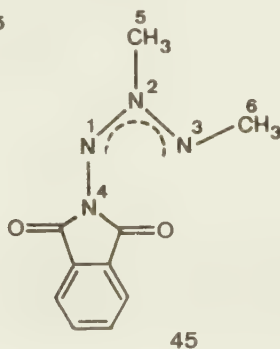
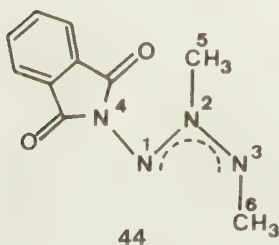
(Normale N-N-Einfachbindung 1,44 Å
Normale N=N-Doppelbindung 1,24 Å)

Weidenborner [28]

	Abstand Å
N(1),N(2)	1,27
N(2),N(3)	1,36
N(1),N(4)	1,34



Moor [30]

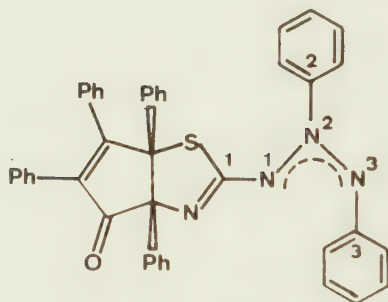


	Abstand Å
N(1),N(2)	1.30
N(2),N(3)	1,27
N(1),N(4)	1,41
N(2),C(5)	1,49
N(3),C(6)	1,46

	Abstand Å
	1,33
	1,26
	1,41
	1,48
	1,47

Fortsetzung von Tabelle 2:

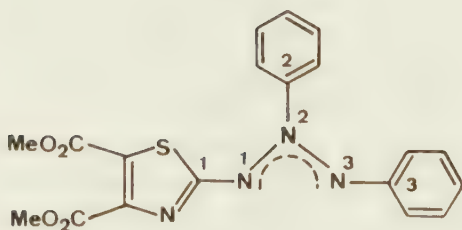
Boyd [26, 27]



16a

Abstand Å

N(1),N(2)	1,32
N(2),N(3)	1,28
N(2),C(2)	1,46
N(1),C(1)	1,38
N(3),C(3)	1,42



16b

Abstand Å

N(1),N(2)	1,31
N(2),N(3)	1,29
N(2),C(2)	1,47
N(1),C(1)	1,38
N(3),C(3)	1,42

1.3. Eigenschaften von Phthalimido- und Alkoxycarbonyl-nitren

1.3.1. Vorbemerkungen

1.3.1.1. Definition "Nitrene"

Nach Lwowski [32¹] versteht man unter Nitrenen Moleküle mit einem neutralen und monovalenten N-Atom, als einfachster Grundkörper HN, aber auch dessen Derivate, RN (47). Da die Nitrene nur sechs Elektronen in der Valenzschale haben, zeigen sie, wie die Carbene, eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung eines Elektronenoktetts. Wegen ihrer hohen Reaktivität ist die Untersuchung der Nitrene mit physikalischen Methoden erschwert. (s. Abschnitt 1.3.1.2.). Da Nitrene meist in situ aus einem Vorläufer hergestellt werden, ist ihr Auftreten in gewissen Fällen nicht gesichert.



47

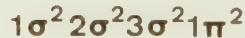
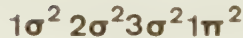
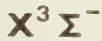
Wegen ihrer besonderen Bedeutung für die vorliegende Arbeit werden Phthalimido-nitren und Alkoxycarbonyl-nitren gesondert behandelt (Abschnitt 1.3.2. und 1.3.3.).

1.3.1.2. Elektronische Struktur der Nitrene

Nach einer Orbitaldarstellung anhand des Modells HN [32¹⁴] erhält man die folgenden, nach steigender Energie geordneten, elektronischen Zustände:

Elektronischer Zustand

Konfiguration



Die beiden degenerierten π -MO's entsprechen den Atomorbitalen $2p_x$ und $2p_y$ des N-Atoms, wobei die folgenden Zustände gleicher Elektronenkonfiguration möglich sind (s. Schema 1).

Schema 1: a) MO-Schema mit Elektronenbesetzung der beiden degenerierten π -MO's, geordnet nach abnehmender Energie b) Elektronenkonfiguration



Singlett-Diradikal



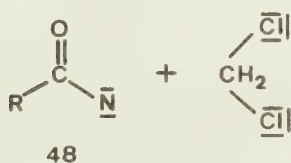
Singlett



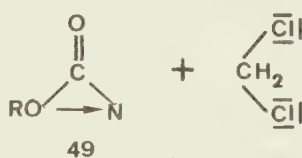
Triplett-Diradikal

Nach diesem Modell ist also der Triplett-Grundzustand begünstigt. Da der Zustand des Nitrens für dessen Reaktivität von Bedeutung ist, wurden die Bedingungen für eine Stabilisierung des Singlettzustandes untersucht. Eine Stabilisierung ist durch die Aufspaltung der degenerierten π -MO's möglich, und zwar entweder intermolekular durch symmetrische Anordnung

von zwei Elektronendonatoren entlang der x- oder y-Achse oder intramolekular durch mesomere Wechselwirkung zwischen π - oder p-Elektronen des Substituenten R in R-N mit den p-MO's am N. Gleiter [33] konnte im ersten Falle anhand von Rechnungen zeigen, dass unter den genannten Bedingungen der Singlettzustand zum Grundzustand wird. Experimente mit Nitrenen, deren Singlett- bzw. Triplettreaktionen bekannt sind, bestätigen den erwarteten Effekt von Lösungsmitteln, die freie Elektronenpaare enthalten, zum Beispiel Hexafluorbenzol [34] oder Dichlormethan [35] (s. auch Abschnitt 1.3.3.). Tardella [36] beobachtete gar einen sterischen Effekt bei der Nitren-Insertion in tertiäre C-H-Bindungen gegenüber sekundären C-H-Bindungen in Gegenwart von Dichlormethan. Als Beispiel für eine intramolekulare Stabilisierung des Singlettzustandes erwähnt Lwowski [37²¹²] den grösseren Effekt von Dichlormethan auf Carbonylnitrene 48 verglichen mit Alkoxycarbonylnitrenen 49 (Komplexe A und B), wobei er die Stabilisierung des Singlettzustandes in 49 auf den Einfluss des Sauerstoffatoms der Alkoxygruppe zurückführte.



Komplex A



Komplex B

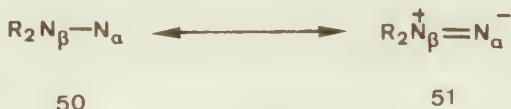
In vielen Fällen wurde ein Zusammenhang zwischen der Reaktivität des betreffenden Nitrens (Addition an bindende und nichtbindende Elektronenpaare bzw. Insertion in C-H oder He-

tereoatom-H-Bindungen) und dem elektronischen Zustand des Nitrins gefunden (vgl. Abschnitt 1.3.2.3. und 1.3.3.3.).

1.3.2. Eigenschaften von Phthalimido-nitren

1.3.2.1. Vorbemerkungen

Phthalimido-nitren (23) gehört zur Klasse der Amino-nitrene 50, die in den letzten Jahren gut untersucht wurden [32³⁶¹, 37²¹⁵, 38]. Es handelte sich dabei vor allem um solche Amino-nitrene 50, die am N(β) durch Elektronenakzeptorgruppen substituiert waren. Damit verliert die Resonanzform 51 gegenüber 50 an Gewicht.

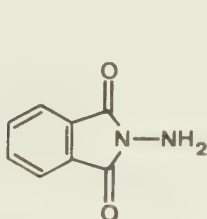


Die erwähnten Amino-nitrene 50 werden nach Lwowski [37²¹⁵] in zwei Klassen eingeteilt, nämlich Acyl- und Diacylamino-nitrene, wobei das freie Elektronenpaar an N(β) in die Amidresonanz einbezogen wird, und Amino-nitrene, wo das freie Elektronenpaar Teil des heteroaromatischen Systems ist. Die Existenz des Phthalimido-nitrins (23) ist spektroskopisch nicht gesichert.

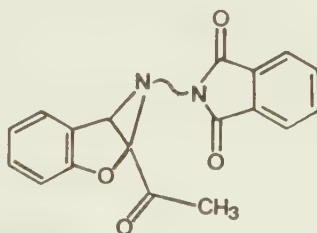
Da jedoch ausgehend von verschiedenen Nitrenvorläufern unter gleichen Reaktionsbedingungen (z.B. Anwesenheit von Olefinen, s. Abschnitt 1.3.2.2.) gleiche Produkte entstehen, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass das Phthalimido-nitren (23) als reaktives Zwischenprodukt vorliegt.

1.3.2.2. Generierung von Phthalimido-nitren (23)

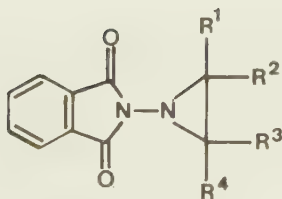
Die Erzeugung des Nitrens 23 gelingt auf verschiedenen Wegen. Nämlich durch Oxidation von N-Amino-phthalimid(22) mit Bleitetraacetat [39], durch milde Thermolyse aus dem entsprechenden Aziridin 52 [40] und photochemisch aus dem Aziridin 53 oder aus dem Sulfoximid 54 [41].



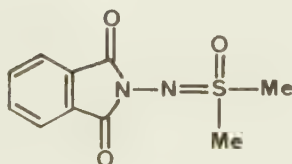
22



52



53



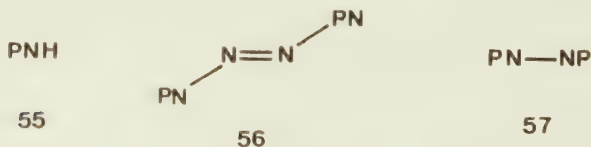
54

In allen Fällen konnte das primär entstehende Phthalimido-nitren (23) durch eine Reihe typischer Abfangreaktionen (s. Abschnitt 1.3.2.3.) nachgewiesen werden.

1.3.2.3. Reaktionen von Phthalimido-nitren (23)

Phthalimido-nitren (23) reagiert sowohl mit Doppelbindungssystemen als auch mit Verbindungen, deren Atome ein freies Elektronenpaar tragen. So wurden Reaktionen mit Olefinen zu Aziridinen [42], mit Sulphoxiden zu Sulphoximiden [43], mit Sulfiden zu Sulfinimininen [44] sowie mit Azoverbindungen zu Azimininen, wie bereits in Abschnitt 1.2.3. erwähnt, nebst anderen beschrieben. Die Reaktion des Phthalimido-nitrens (23) mit Olefinen erfolgt syn-stereospezifisch; nach einer Grenzorbitalbetrachtung von Person [45] nähern sich das Nitren 23 und das Olefin in zwei parallelen Ebenen, im Sinne einer chelotropen nichtlinearen Reaktion. Dieser Befund ist aber nur mit einer Singlett-Multiplizität des angreifenden Nitrens 23 vereinbar. Wie im Abschnitt 1.3.3.3. gezeigt wird, reagieren Singlett-nitrene, nicht aber Triplett-nitrene stereospezifisch mit Olefinen.

Bei allen Versuchen der Addition von Phthalimido-nitren (23) an ein geeignetes Substrat fand man als Nebenprodukt Phthalimid (55), (E)-Bisphthaloyl-2-tetrazen (56) und N-Phthalimido-phthalimid (57). Dieselben Produkte, nebst anderen, fand Hoesch [39] bei der Oxidation von N-Amino-phthalimid (22) in inertem Lösungsmittel. Der Autor interpretierte diese Produkte als Folgeprodukte des intermediären Nitrens 23; insbesondere ist die Bildung des 2-Tetrazens (56) ein bekannter Reaktionstyp potentieller Amino-nitrene 50 (s. [46⁵¹]).

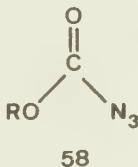
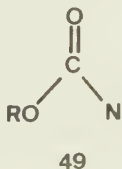


Bemerkenswert ist die gute Additionsfähigkeit des Phthalimido-nitrens (23) an C=C-Doppelbindungen, im Gegensatz zu anderen Nitrenen (s. Abschnitt 1.3.3.3.). Nach Grütter [47²⁴] sind Substituenten am Nitrenstickstoff mit einem -M oder -I-Effekt für die Aziridinbildung besonders günstig. Im Gegensatz zu Di-alkylamino-nitrenen, die keine intermolekulare Addition an Olefine zeigen, wird der +M-Effekt im Phthalimido-nitren (23) in Richtung Nitrenstickstoff unterdrückt. Der selbe Autor [47¹⁰⁰] konnte durch Anwendung der Grenzorbitaltheorie auch die besonders günstigen Additionseigenschaften des aromatischen Imido-nitrens 23 gegenüber den aliphatischen Imido-nitrenen erklären.

1.3.3. Eigenschaften von Alkoxycarbonyl-nitrenen

1.3.3.1. Vorbemerkungen

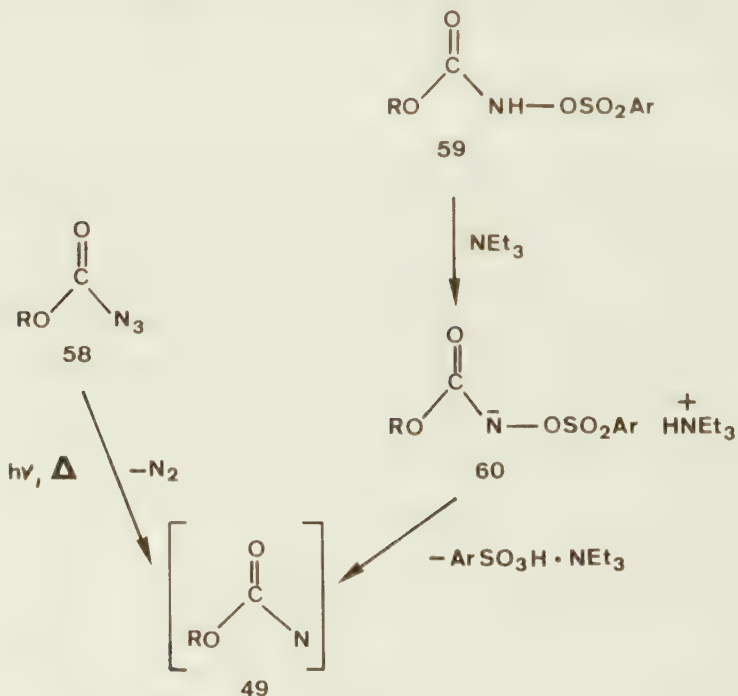
Alkoxycarbonyl-nitrene 49 wurden in der Vergangenheit sowohl spektroskopisch als auch theoretisch untersucht. Wasserman [48] fand bei der Bestrahlung von Azidoameisensäure-äthylester (58, R=Et) in einer Matrix in flüssigem Helium ein ESR-Signal, was er als Beweis für das Äthoxycarbonyl-nitren (49, R=Et) im Triplett-Grundzustand betrachtete. Berechnungen an Modellverbindungen bezüglich der Multiplizität des Grundzustandes lieferten nach Harrison [49] und Rauk [50] widersprüchliche Resultate. Nach den experimentellen Ergebnissen (Abschnitt 1.3.3.3.) dürfte der Triplettzustand jedoch energetisch günstiger und damit Grundzustand sein.



1.3.3.2. Erzeugung von Alkoxy-carbonyl-nitrenen (49)

Alkoxy-carbonyl-nitrene (49) können auf verschiedenen Wegen in situ hergestellt werden (s. Schema 2), entweder photochemisch oder thermisch aus dem entsprechenden Azid 58 oder durch basische α -Elimination aus dem Urethan 59 [51]. Da auf beiden Wegen (photochemisch und durch α -Elimination [52] und [53]) in Gegenwart von Olefinen die gleichen Folgeprodukte erhalten werden (s. Abschnitt 1.3.3.3.), ist die Annahme eines gemeinsamen Zwischenproduktes, des Nitrens 49, gerechtfertigt. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass der Zerfall des Anions

Schema 2: Darstellung von Alkoxy-carbonyl-nitren (49)



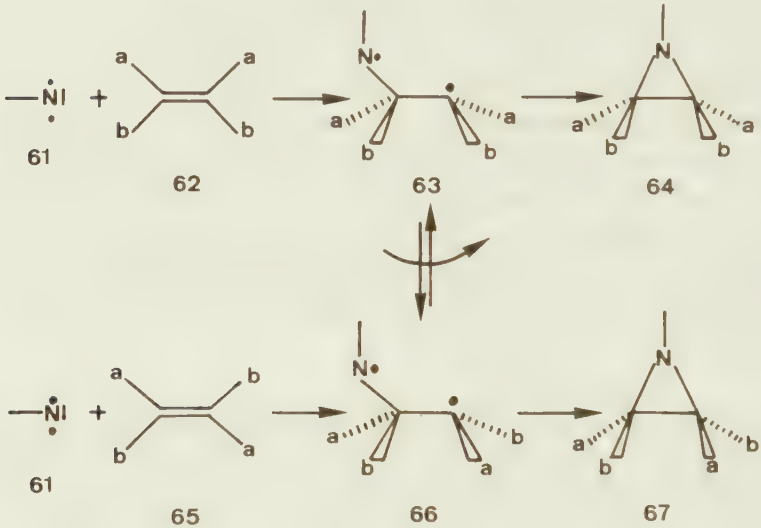
60 mit einer Kinetik 1. Ordnung abläuft und unabhängig vom Zusatz von Cyclohexen ist. Für die Thermolyse des Azids 58 und für weitere Methoden zur Generierung von Alkoxy-carbonylnitrenen 49 sei auf [47²¹] verwiesen.

1.3.3.3. Reaktionen von Alkoxy-carbonylnitrenen (49)

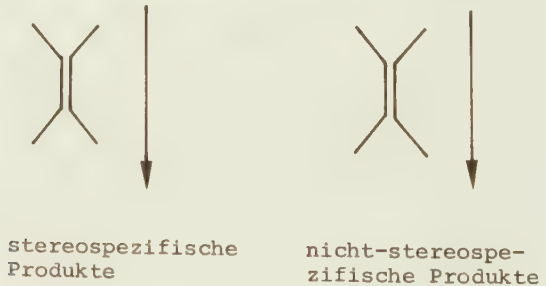
Alkoxy-carbonylnitrene (49) erleiden im Gegensatz zu Alkyl- oder Aryl-carbonylnitrenen 48 keine Curtius-Umlagerung, sondern gehen intermolekulare Reaktionen ein. Dieser Befund wird von Lwowski [32¹⁹¹] damit erklärt, dass die beiden energetisch tiefsten Zustände des Nitrens 49 als Triplett- und Singlett-Diradikal vorliegen, (s. Schema 1) die beiden Elektronen also verschiedene Orbitale besetzen, sodass kein freies Orbital übrig bleibt.

Gut untersucht wurden im Arbeitskreis von Lwowski [54-57] die Addition der Alkoxy-carbonylnitrene 49 an Olefine. Die Autoren fanden, dass zwei verschiedene Nitrene bei der Reaktion involviert sind. In Anlehnung an die Hypothese von Skell [58] für Carbene unterscheiden die Autoren [55] ein Singlett-nitren, das mit Olefinen syn-stereospezifisch reagiert, und ein Triplett-nitren 61, das mit den Olefinen 62 bzw. 65 ein Biradikal 63 bzw. 66 als Zwischenprodukt bildet, um dann entweder unter Spininversion zum Aziridin 64 bzw. 67 oder unter Rotation um die C,C-Bindung zum Biradikal 66 bzw. 63 und dann zum Aziridin 67 bzw. 64 zu reagieren. Experimentell wurde gefunden, dass die Stereospezifität bei niedrigen Olefinkonzentrationen geringer wird [54, 56]. Die Autoren folgern aus diesem Resultat, dass aus dem Nitrenvorläufer zuerst ein Singlett-nitren erzeugt wird, das zum Teil mit Olefinen stereospezifische Pro-

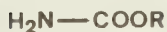
dukte gibt, zum anderen Teil durch intersystem crossing ein Triplett-nitren 61 erzeugt, das zu nichtstereospezifischen Produkten führt. Aus diesen Resultaten folgt, dass der Triplettzustand von Alkoxycarbonyl-nitrenen (49) energetisch günstiger ist.



Nitrenvorläufer $\longrightarrow$ Singlett-nitren $\longrightarrow$ Triplett-nitren



Eine weitere Eigenschaft von Singlett-nitrenen ist die Insertion in unaktivierte C-H-Bindungen, die stereospezifisch unter Retention der Konfiguration am C-Atom abläuft [59]. Auch Beispiele für Insertion in aktivierte C-H-Bindungen sind bekannt, nämlich von Alkoxy-carbonyl-nitrenen (49) in die α -C,H-Bindung von offenkettigen [60] bzw. cyclischen Aethern [61]. Ueber die Reaktionsweise von Triplett-Alkoxy-carbonyl-nitrenen 61 ist ausser der Addition an Olefine wenig bekannt. Nach Lwowski [37²⁰⁵] reagieren Triplett-nitrene 61 unter H-Abstraktion zu stabilen Produkten wie das Urethan 68 oder Hydrazodicarbonsäurediäthylester (69) die als Nebenprodukte in allen Reaktionen mit Alkoxy-carbonyl-nitrenen 49 auftreten. In den folgenden Abschnitten sollen die Formelnummern 23 und 49 für das Phthalimido-nitren und für die Alkoxy-carbonyl-nitrene im Singlettzustand, der nach der Erzeugung im angeregten Zustand vorliegt, verwendet werden.



68



69

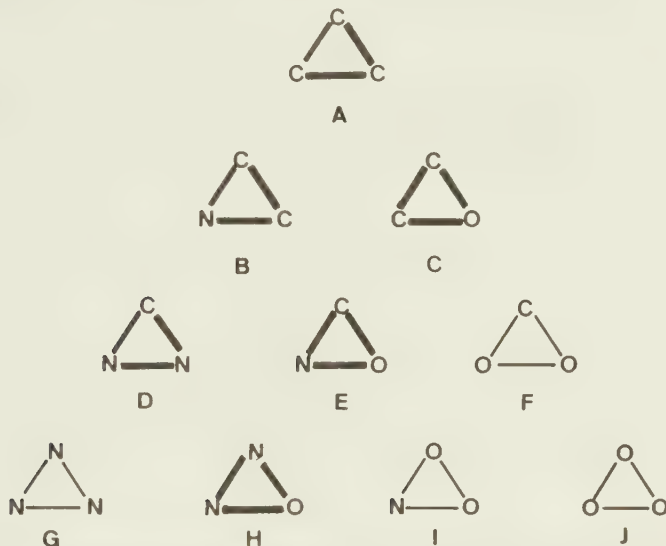
1.4. Synthese und Eigenschaften von gesättigten Hetero-Dreiringen mit zwei oder mehr Heteroatomen

1.4.1. Bekannte gesättigte Hetero-Dreiringe mit C, N und O

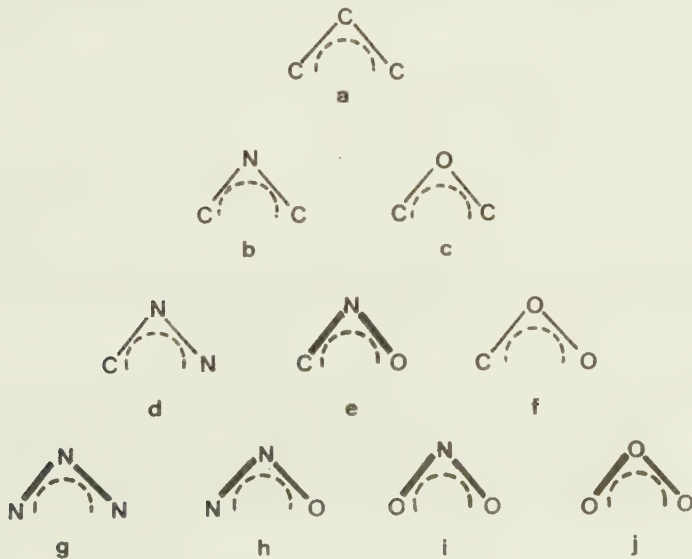
Dreigliedrige Ringe mit Heteroatomen sind schon seit dem letzten Jahrhundert bekannt und wurden in der Zwischenzeit in grosser Zahl synthetisiert. Die folgende Diskussion soll sich jedoch auf Dreiringe mit den Atomen C, N und O beschränken schränken.

Schema 3 (nach Hecht [62]) zeigt alle möglichen gesättigten Dreiringe A-J, die C, N und O enthalten, und Schema 4 die zugehörigen offenkettigen 1,3-dipolaren Valenzisomeren a-j [1]. In Substanz isoliert sind bis heute die Verbindungen A-E und H. Triaziridinstrukturen G wurden zwar schon mehrmals zu isolierten Verbindungen zugeordnet oder als Zwischenprodukte postuliert. Wie in Abschnitt 3.3.1. noch gezeigt wird, handelte es sich in all diesen Fällen jedoch entweder um die offene Form, Azimin g, oder dann erlauben die spärlichen Angaben keine verlässliche Strukturzuordnung, sodass Zweifel angebracht sind. Das Dioxiran F wurde kürzlich spektroskopisch in der Gasphase bei -150°C entdeckt [63]. Dioxaziridin I und Trioxiran J sind mit ab initio-Methoden berechnet worden (wie auch die übrigen Heterodreiringe). Danach sind I und J bedeutend weniger stabil als die offenen Formen, Stickstoffdioxid i und Ozon j [64]. Vergleicht man die beiden Schemen 3 und 4, so fällt auf, dass thermodynamisch beständige Dreiringe im Schema 3 vor allem oben und links, thermodynamisch beständige offene Valenzisomere (e, g-j) im Schema 4 unten stehen. Die stark gezeichneten Formeln in beiden Schemen 3 und 4 entsprechen Verbindungen, die isoliert wurden, die schwach gezeichneten solchen, die entweder nur als reaktive Zwischenprodukte beobachtet wurden [62] oder gänzlich unbekannt sind.

Schema 3: Heterodreiringe A-J mit den Atomen C, N und O (nach Hecht [62])



Schema 4: Zugehörige offenkettige 1,3-dipolare Valenzisomere a-j zu den Heterodreiringen A-J (nach Hecht [62])



1.4.2. Thermodynamische und kinetische Eigenschaften von Hetero-Dreiringen

Neben der Torsionsspannung (Pitzerspannung) und der Winkelspannung (Baeyerspannung), welche auch im Cyclopropan vorhanden sind, werden die Eigenschaften von Hetero-Dreiringen durch zusätzliche Faktoren bestimmt:

- a) Spezielle konjugative und induktive Effekte aufgrund der nichtbindenden Elektronenpaare an den Heteroatomen.
- b) Spezielle sterische Effekte aufgrund der nichtbindenden Elektronenpaare an den Heteroatomen.
- c) Spezielle Reaktivität mit Elektrophilen und Nukleophilen.
- d) Relative Leichtigkeit der Ringöffnung, wenn die zu brechende Bindung schwach und das entsprechende offenkettige Valenzisomere thermodynamisch begünstigt ist. (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Bindungsenergien von Heteroatom-Einfachbindungen [65] in kJ (kcal)

	N-N	163	(39)
	N-O	222	(53)
	O-O	146	(35)
Vgl.	C-C	347	(83)

1.4.3. Methoden zur Darstellung von gesättigten Hetero-Dreiringen mit zwei oder drei Heteroatomen

Aus den genannten Gründen (s. Abschnitt 1.4.2.) besitzen Hetero-Dreiringe an sich nur eine relativ geringe Bildungstendenz. Trotzdem gibt es eine grosse Zahl von Methoden zur Darstellung von Heterodreiringen. Dabei macht man sich verschie-

dene Effekte nutzbar, die in Abschnitt 1.4.4. erläutert werden. Die Vielzahl von Synthesen [66-68] lässt sich in vier prinzipielle Methoden a) bis d) zusammenfassen. (Schema 5).

Schema 5: Methoden zur Darstellung von gesättigten Heterodreiringen mit den Atomen C, N und O

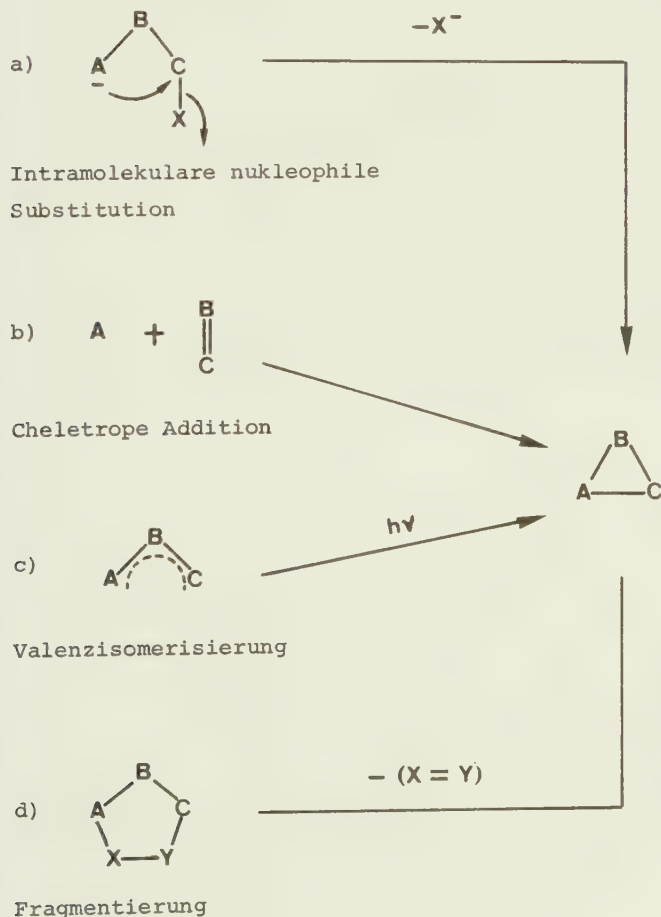
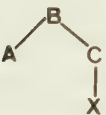
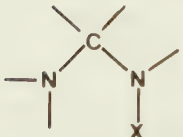
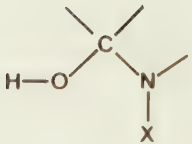
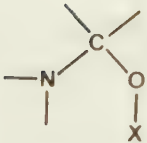
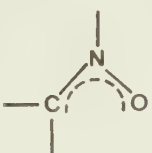
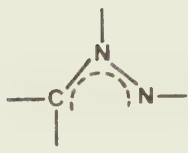
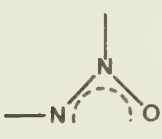


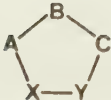
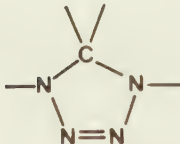
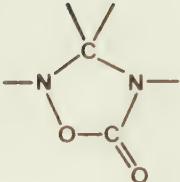
Tabelle 4 zeigt eine Zusammenfassung der Arbeiten auf diesem Gebiet, eingeteilt nach den oben erwähnten Methoden a) bis d).

Tabelle 4: Arbeiten über die Darstellung von gesättigten Hetero-Dreiringen mit den Atomen C, N und O (vgl. Schema 5).

a) 	X	Literatur
	OSO ₃ H	[69]
	OTos	[70]
	Cl	[71a, b, c, d,]
	OSO ₂ R	[72]
	OTs	[73]
	O-CO-R	[67, 74]
	OH	[75]

b)	A	B=C	Literatur
	RCOOH		[76a, b, c]
	R-N		[77a, b, c]

c)		Spezielle Bedingungen	Literatur
			
Nitron		hν	[67]
Azomethinimin		hν	[78a, b]
Azoxy		hν	[79a, b]

d)		$X=Y$	Spezielle Bedingungen	Literatur
		$N \equiv N$	$h\nu$	[80a, b]
		CO_2	Δ	[81a, b]

1.4.4. Mechanistische Aspekte der Bildung von Hetero-Dreiringen

1.4.4.1. Via intramolekulare nukleophile Substitution (Methode a)

In diesem Reaktionstyp macht man sich die Tatsache zunutze, dass die intramolekulare Reaktion aus entropischen Gründen gegenüber der intermolekularen Reaktion begünstigt wird. Diese allgemein bekannte Tatsache wird mit einem Vergleich der Freiheitsgrade von Edukt und Produkt in beiden Reaktionstypen erklärt [82]. Bis jetzt wurden mechanistische Untersuchungen allerdings nur bei der Bildung von Hetero-Dreiringen mit einem Heteroatom durchgeführt. Dabei bildeten sich die Dreiringe in allen Fällen schneller als die entsprechenden homologen Vier- und Fünfringe. Im Allgemeinen wird die Geschwindigkeit der Ringbildung neben den erwähnten Faktoren zusätzlich durch die elektronischen Effekte des Zentrums A und der Weggangsgruppe X bestimmt.

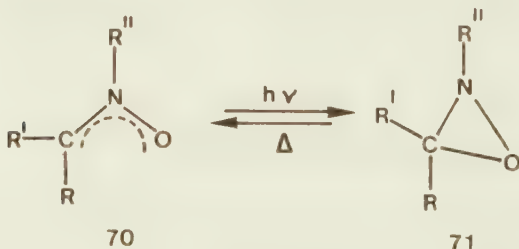
1.4.4.2. Via cheletrope Addition (Methode b)

Im Gegensatz zur Addition von Persäure an Olefine, welche stereospezifisch im Sinne einer cheletropen Reaktion verläuft, ergeben sich bei der entsprechenden Addition an Imine widersprüchliche Resultate. Die Beispiele [76a-c] sprechen für eine einstufige Reaktion, während die Resultate in [83] auf eine zweistufige Reaktion via Methode a (vgl. letztes Beispiel in Tabelle 4a) hinweisen [67, 74]. Bei der Addition des photochemisch erzeugten Alkoxy-carbonyl-nitrens (49) an Aceton könnte es sich entweder um eine cheletrope Reaktion handeln [77c] oder um eine zweistufige Reaktion via ein Nitron und nachfol-

gende photochemische Valenzisomerisierung zum Oxadiaziridin (s. Abschnitt 1.4.4.3.). Addition von Persäure bzw. Nitrenen an Azoverbindungen lieferte bisher in keinem Falle den entsprechenden Dreiring, sondern die entsprechenden offenen Valenzisomeren, Azoxyverbindungen [84, 85] bzw. Azimine [9].

1.4.4.3. Via Valenzisomerisierung (Methode c)

Bemerkenswert ist die leichte photochemische Bildung von Heterodreiringen aus den 1,3-dipolaren Nitronen, Azomethinimininen und Azoxyverbindungen durch Valenzisomerisierung. Der sterische Verlauf der Oxaziridinbildung wurde untersucht [86], wobei zur Deutung die Orbitalsymmetrieregeln verwendet wurden, die auch für die Heterosysteme gelten sollen [87, 88]. Dabei entstand nur eines der beiden möglichen Oxaziridine über einen der möglichen disrotatorischen Prozesse, wobei die beiden Substituenten R' und R'' im Nitron 70 und im Oxaziridin 71 in Z- und cis- Beziehung stehen.



Die Erhaltung der Z-Anordnung von R' und R'' begünstigt die Bildung von bicyclischen Oxaziridinen und Diaziridinen, wenn R' und R'' durch einen Ring verbunden sind [67, 78b].

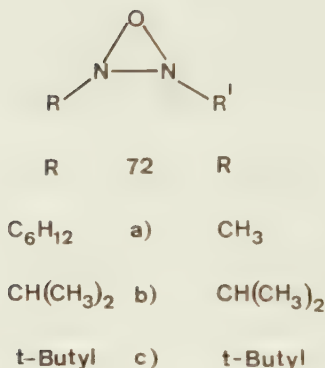
Die thermische Cycloreversion liefert im Allgemeinen E/Z-Gemische der 1,3-dipolaren Valenzisomeren, entsprechend zwei möglichen konrotatorischen Oeffnungsprozessen [86, 89]. Die Cycloreversion wird begünstigt einerseits durch die Fähigkeit der Heteroatome, eine negative Ladung und an benachbarten Atomen eine positive Ladung durch Konjugation zu stabilisieren, und andererseits durch die Schwäche von Heteroatom-Heteroatombindungen (s. Abschnitt 1.4.2.). Damit kann die erwähnte thermodynamische Stabilität der offenen Valenzisomeren mit mehreren Heteroatomen gegenüber den entsprechenden Hetero-Dreiringen erklärt werden (s. Abschnitt 1.4.1.).

1.4.4.4. Methode d)

Die Darstellung von Hetero-Dreiringen via Fragmentierung von entsprechenden Fünfringen hat keine breite Anwendung gefunden. Eine mechanistische Interpretation dieser Fragmentierung, die sowohl photochemisch als auch thermisch möglich ist, ist bisher ausgeblieben.

1.4.4.5. Thermodynamische gegen kinetische Aspekte

Obwohl Hetero-Dreiringe gegenüber den offenkettigen Verbindungen thermodynamisch ungünstig sind, sind sie, wie gezeigt, dennoch gut zugänglich. Neben der erwähnten Begünstigung der Bildung aus entropischen Gründen ist der Dreiring, wenn einmal gebildet, oft kinetisch stabil. Diese Stabilität wird bestimmt durch die Anwesenheit von sperrigen Substituenten, welche sowohl die intra- als auch die intermolekulare Reaktivität vermindern. So sind von Oxadiaziridin H (Schema 3) bisher nur die Verbindungen 72a-c mit mindestens einem sperrigen Substituenten bekannt [79a, b].



1.4.5. Stereochemische Aspekte

1.4.5.1. Einführende Bemerkungen

In aliphatischen Aminen vermag die Stickstoff-Pyramide ohne Bindungsbruch in ihr Spiegelbild überzugehen. Dieser Vorgang wird als Inversion bezeichnet. Der Mechanismus dieser Inversion und der Einfluss der strukturellen Aspekte auf die Höhe der Inversionsbarriere wurden kürzlich sehr anschaulich zusammengefasst [47] (für eine ausführliche Behandlung siehe [90]). Im folgenden Abschnitt sollen nur die Schlussfolgerungen aus den erwähnten Arbeiten in Bezug auf Hetero-Dreiringe mit zwei oder drei Heteroatomen gezogen werden.

1.4.5.2. Konfigurationelle Stabilität von Stickstoffatomen in Hetero-Dreiringen

Wenn das invertierende Stickstoffatom in einen Hetero-Dreiring eingebaut wird, so wird die Winkelspannung (Baeyerspannung) im planaren Uebergangszustand grösser als im pyramidalen

Grundzustand. Die Inversionsbarriere, ausgedrückt durch die Aktivierungsparameter $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ und E_A , kann so hoch werden, dass die Invertomeren bei Raumtemperatur trennbar sind (s. Abschnitt 1.4.5.3.). Die Grösse der Inversionsbarriere in Aziridinen ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

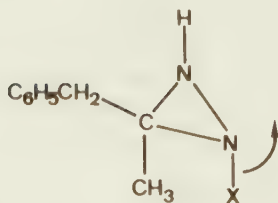
- a) Grosse Gruppen erniedrigen die Inversionsbarriere, weil im planaren Uebergangszustand eine sterische Entspannung stattfindet.
- b) Elektronegative Substituenten setzen die Inversionsbarriere hinauf.
- c) Ein benachbartes freies Elektronenpaar erhöht die Inversionsbarriere ebenfalls.
- d) Ein benachbartes π -System erniedrigt die Inversionsbarriere (Für eine Erklärung der Effekte b-d) siehe [90]).

Man kann nun den Einfluss der Faktoren a-d) sinngemäss auf Hetero-Dreiringe mit mehr als einem Heteroatom übertragen. Allerdings wurden Inversionsbarrieren nur in wenigen Fällen berechnet (73-76, Tabelle 5). In der Tat beträgt der $\Delta G^\ddagger$ -Wert für 74a 134kJ, für 74b lediglich 109kJ, für 75 jedoch wiederum 138kJ (siehe a, Einfluss der sterischen Entspannung im Uebergangszustand von 75 kleiner als von 74). Ein Vergleich der $\Delta G^\ddagger$ -Werte von 73 mit 76 zeigt den Einfluss des elektronegativen O-Atoms gegenüber einem N-Atom (siehe b)), wobei offenbar ein elektronegatives Atom im Dreiring denselben Einfluss hat wie ein elektronegativer Substituent am invertierenden Stickstoff.

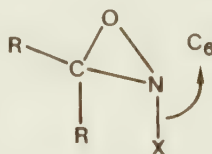
Tabelle 5: Inversionsbarriere $\Delta G^\ddagger$ der Substituenten X in Hetero-Dreiringen mit 2 Heteroatomen

Struktur	Substituent X	^{a)} $\Delta G^\ddagger$	
		kcal mol ⁻¹	(kJ mol ⁻¹)
<u>73</u>	CH ₃	26,3	(110)
<u>74a</u>	CH ₃	32	(134)
<u>74b</u>	C(CH ₃) ₃	26	(109)
<u>75</u>	C(CH ₃) ₃	33	(138)
<u>76</u>	CH ₃	33	(138)

a) Die Werte für $\Delta G^\ddagger$ wurden eigentlich für $\Delta H^\ddagger$ mittels Epimerisierungs- bzw. Racemisierungskinetik berechnet. (s. Abschnitt 1.4.5.3.). Da aber $\Delta S^\ddagger$ der Inversion im allgemeinen sehr klein ist, gilt näherungsweise $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger$.

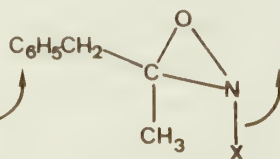


73



74 : R = C₆H₅

75 : R = H



76

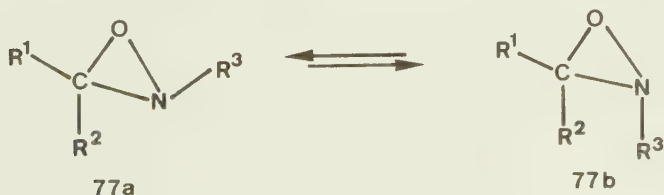
1.4.5.3. Stereoisomerie in N-haltigen Hetero-Dreiringen

Die bisher als Invertomere bezeichneten Formen können auch als Stereoisomere betrachtet werden, wenn die beiden anderen Atome im Hetero-Dreiring verschieden sind. Stereoisomere können mittels konventioneller Methoden getrennt werden, wenn die Aktivierungsenergie der Umwandlung grösser als ca. 23kcal (96kJ) ist. Die Inversionsbarrieren in Tabelle 5 sind in einer Grössenordnung, die eine Trennung bzw. präparative Isolierung der Invertomeren gestatten sollte.

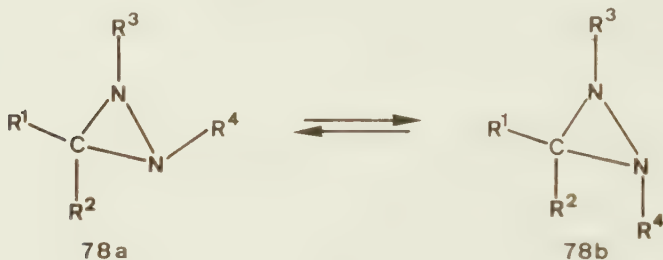
Bisher wurden Versuche zur Trennung der stereoisomeren Formen von Oxaziridinen (77) und Diaziridinen (78) unternommen:

a) Oxaziridine: Für $R^1 \neq R^2$ verhalten sich die stereoisomeren Formen 77a und 77b wie Diastereomere. Die beiden Formen konnten sowohl NMR-spektroskopisch beobachtet [91] als auch mittels Kristallisation getrennt werden [92]. Die Zuordnung der relativen Konfiguration geschah mit NMR-Spektroskopie und aufgrund der Epimerisierung der beiden Stereoisomeren 77a und 77b, welche auch die Aktivierungsenthalpien für die Inversion lieferte [83, 86, 92b] (s. Abschnitt 1.4.5.2.).

Für $R^1 = R^2$ verhalten sich die stereoisomeren Formen 77a und 77b wie Enantiomere. In einigen Fällen wurden optisch aktive Oxaziridine hergestellt, wobei erstmals asymmetrische Induktion am Stickstoff beobachtet werden konnte [93]. Die Racemisierung der beiden Stereoisomeren wurde polarimetrisch verfolgt und lieferte ebenfalls Aktivierungsparameter für den Inversionsprozess [94]. Für weitere Beispiele siehe [67].



b) Diaziridine: Versuche zur Trennung der stereoisomeren Formen 78a und 78b wurden ebenfalls unternommen. Beide Stickstoffatome sind Chiralitätszentren, sodass sich 78a und 78b wie Diastereomere verhalten. Die beiden Formen konnten ebenfalls NMR-spektroskopisch beobachtet [95] und getrennt werden [96]. Für weitere Beispiele siehe [67].



2. Problemstellung

Es ist bekannt (s. Abschnitt 1.2.3.), dass bei der Herstellung von Aziminen durch Addition von Phthalimido-nitren an aromatische Azoverbindungen die Konfiguration der Azosubstituenten partiell erhalten bleibt. Wir stellten uns deshalb die Frage, ob dies auch bei aliphatischen Azoverbindungen der Fall ist und ob und auf welche Weise sich die allenfalls erhaltenen aliphatischen stereoisomeren Azimine ineinander umwandeln lassen.

Auch wollten wir untersuchen, ob solche Azimine als Vorläufer für einen Ringschluss zu den bisher noch unbekannten Triaziridinen verwendet werden können (s. Abschnitt 1.4.4.3.).

Um die Eigenschaften von offenkettigen Aziminen zu verallgemeinern, interessierten wir uns zudem für die Reaktion von nichtaminosubstituierten Nitrenen mit Azoverbindungen. Wir wählten zu diesem Zweck das in anderen Zusammenhängen gut untersuchte Alkoxycarbonyl-nitren (s. Abschnitt 1.3.3.).

3. Eigene Arbeiten

3.1. Untersuchungen zur Stereoisomerie an der N(2),N(3)-Bindung von 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen [97]

3.1.1. Einleitung

Unter den durch Addition von Phthalimido-nitren (23) an Azoverbindungen 24/25 leicht zugänglichen Aziminen 26 und 27 [9] (s. Abschnitt 1.2.3.) sind die 2,3-aliphatisch substituierten 26/27 (R = Alkyl), im Vergleich zu den aromatisch substituierten 26/27 (R = Aryl), noch relativ wenig bearbeitet worden. Insbesondere sind einige mit ihrer Konfiguration an der N(2), N(3)-Bindung zusammenhängende Fragen ungelöst: 1) Lassen sich für 26/27 mit R = Alkyl die UV.-Spektren zur Ableitung der Konfiguration an N(2),N(3) heranziehen? 2) Sind aliphatisch substituierte 26/27 (R = Alkyl) allgemein thermisch resistenter gegen Stereoisomerisierung (26 $\rightleftharpoons$ 27) als aromatisch substituierte 26/27 (R = Aryl), (s. Abschnitt 1.2.5.1.)? 3) Gibt es auch eine photolytische Stereoisomerisierung? 4) Ist die Geschwindigkeit der thermischen, stickstoffabspaltenden Fragmentierung von 26/27 zu N,N'-Phthaloyl-hydrazinen 46 von deren Konfiguration an N(2),N(3) abhängig (s. Abschnitt 1.2.5.2.)?

Eine Beantwortung dieser Fragen war durch die vor kurzem erfolgte röntgenographische Bestimmung der Konfiguration der beiden stereoisomeren Dimethyl-azimine 44 und 45 [30] in den Bereich des Möglichen gerückt (vgl. Abschnitt 1.2.4. und 1.2.6.). Zudem soll versucht werden, anhand der bisherigen Resultate ein Modell für die Nitrenaddition an Azoverbindungen zu entwickeln.

3.1.2. Die UV.-Spektren von (2Z)- und (2E)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (44 und 45)

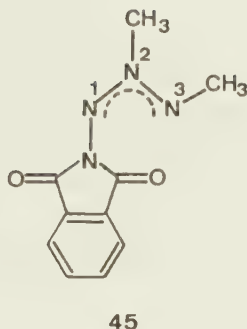
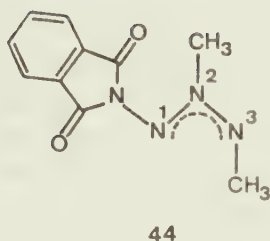
Die UV.-Spektren von (2Z)- und (2E)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (44 und 45) [9], gemessen in Aethanol und zwar kompensiert einmal gegen das reine Lösungsmittel (Messung a) und einmal gegen eine äquimolare Lösung von Phthalimid in Aethanol (Messung b), sind in der ersten Zeilengruppe der Tabelle 6 angegeben ¹⁾. Wenn - wie die Strukturdaten von sowohl 44 wie auch 45 im Kristallgitter nahelegen (s. [30])²⁾ - die Phthalimido-Teilstruktur und die Azimin-Teilstruktur separate, d.h. nicht miteinander konjugierte, delokalisierte Systeme darstellen, dann müssen sich die UV.-Messungen a und b, jeweils für

¹⁾ Die in [9] angegebenen UV.-Absorptionen für 44 und 45 sind falsch und müssen durch die hier aufgeführten Daten ersetzt werden. Für andere Azimine 26/27 sind die in [9] angegebenen UV.-Daten zwar richtig, aber unvollständig: So hat (2E)-2,3-Di-p-tolyl-1-phthalimido-azimin (27, R = p-Tolyl) noch ein Maximum bei 221 nm ($\epsilon = 37200$) und (2Z)-2,3-Di-(α -phenyläthyl)-1-phthalimido-azimin (26, R = $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$) hat noch zusätzliche Maxima bei 244 nm ($\epsilon = 21000$), 236 nm ($\epsilon = 13300$) und 220 nm ($\epsilon = 28400$).

²⁾ Da die IR.-Spektren sowohl von 44 wie auch von 45 in fester Phase (KBr-Pressling) keine signifikanten Unterschiede zu den entsprechenden Spektren in Lösung (Trichlormethan) aufweisen (s. [9]), dürften die aus den Röntgen-Strukturanalysen [30] erhaltenen Befunde bezüglich des Torsionswinkels (ca. 90°) um die [Phthalimido-N(1)]-Bindung (wie übrigens auch bezüglich der bevorzugten Konfiguration an N(1), N(2), vgl. Abschnitt 3.1.4.) für 44 und für 45 auch in Lösung zutreffen.

Tabelle 6: Vergleich der UV.-Spektren von 44 und 82a ((2Z)-Konfiguration) mit denjenigen von 45, 82b und 80 ((2E)-Konfiguration) in Aethanol, kompensiert gegen Aethanol (Methode a) und gegen Aethanol mit Phthalimid (Methode b), in nm (ε)

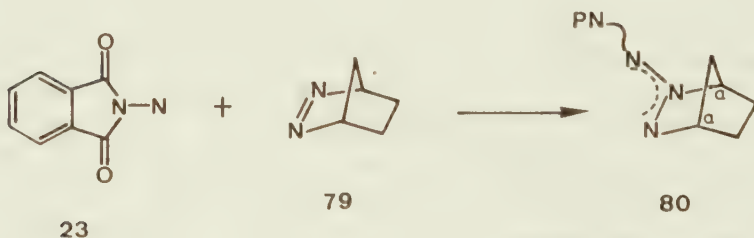
(2Z)-Isomere		(2E)-Isomere	
Methode a	Methode b	Methode a	Methode b
<u>44</u>		<u>45</u>	
Max. 218 (26200)	Max. 227 (6800)	Max. 218 (29500)	Max. 225 (7300)
Sch. 238 (19500)	Max. 235 (10700)	Sch. 234 (17200)	Max. 234 (7700)
Max. 243 (19600)	Max. 244 (19100)	Sch. 241 (14300)	Max. 243 (12700)
Sch. 258 (13800)	Sch. 259 (13300)	Max. 276 (9500)	Max. 274 (8600)
	Sch. 306 (2300)		
<u>82a</u>		<u>82b</u>	
Max. 221 (27000)	Max. 227 (9800)	Max. 218 (30200)	Max. 227 (7300)
Sch. 238 (18700)	Max. 233 (11000)	Sch. 234 (17800)	Max. 234 (7500)
Sch. 244 (17700)	Max. 245 (18400)	Sch. 242 (14500)	Max. 244 (11900)
Sch. 261. (14700)	Sch. 258 (14600)	Max. 278 (8900)	Max. 276 (7800)
	Sch. 306 (3700)		
<u>80</u>		<u>80</u>	
		Max. 218 (30800)	Max. 225 (8800)
		Sch. 233 (17700)	Max. 234 (9600)
		Sch. 240 (15500)	Max. 242 (14700)
		Max. 271 (11300)	Max. 270 (11700)



die gleiche Substanz, nur im Bereich der Phthalimid-Absorption (Max. 291 (1410); Max. 238 (10700); Max. 229,5 (16200); nm (ϵ) [98]) unterscheiden. In der Tat sind die längerwelligen Absorptionen (>245 nm) nach den zwei Messmethoden in Wellenlängen und Intensität einander sehr ähnlich, und zwar sowohl bei 44 wie auch bei 45. Hingegen zeigt sich ein Unterschied zwischen den zwei Stereoisomeren 44 und 45 in diesem längerwelligen Bereich (unterstrichen): Das (2Z)-Isomere 44 ist nämlich durch eine Schulter bei 258 nm (ϵ = 13800), das (2E)-Isomere 45 durch ein Maximum bei 276 nm (ϵ = 9500) charakterisiert. Dieser Absorptionsunterschied ist vergleichbar - allerdings um ca. 40 nm bathochrom verschoben - mit demjenigen von (Z)- (Max. 220 $\pm$ 3 nm) und (E)-Azoxyalkanen (Max. 230 $\pm$ 2 nm) [79a], den zu 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimininen (26/27, R = Alkyl) bezüglich deren Aziminfunktion isokonjugaten 1,3-Dipolen (vgl. Abschnitt 1.1.4.3. und 1.2.4.).

3.1.3. Synthese und Eigenschaften eines an N(2),N(3) konfigu- rativ fixierten (2E)-Azimins

Zum Vergleich mit dem (2E)-Isomeren 45 benötigten wir ein weiteres 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimin mit authentischer (E)-Konfiguration an N(2),N(3). Addition von oxydativ erzeugtem Phthalimido-nitren (23) (vgl. Abschnitt 1.2.3.) an 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en(79) ergab in 90% Ausbeute das Azimin 80, dessen Konstitution aus seinen Spektraldaten (MS., IR., $^1\text{H-NMR.}$, s. Exper. Teil) folgt und dessen Konfiguration an N(2),N(3) durch das Ringsystem fixiert ist. Wie bei anderen 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen, insbesondere solchen mit (2E)-Konfiguration (vgl. Abschnitt 3.1.4.) absorbieren die beiden α -ständigen Protonen (hier an den Brückenköpfen) im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum von 80 bei recht unterschiedlichen chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta = 0,59 \text{ ppm}$)¹⁾.

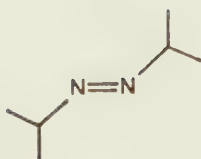


¹⁾ Von beiläufigem Interesse ist, dass bei einigen, bezüglich ihrer Struktur mit 80 verwandten Azoxyverbindungen die beiden α -Protonen trotz Heterotopie bei fast gleicher chemischer Verschiebung absorbieren [99]; hier zeigen sich Grenzen der Analogie zwischen Azoxyverbindungen und 1-Phthalimido-aziminen 26/27 (vgl. [31] [9] [29]).

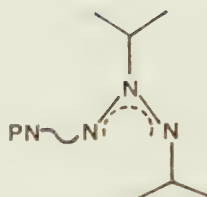
Die UV.-Absorptionsbanden des (2E)-konfigurierten bicyclischen Azimins 80, gemessen nach den Methoden a und b (s. Abschnitt 3.1.2.) sind in der dritten Zeilengruppe der Tabelle 6 aufgeführt. Ihre Aehnlichkeit mit denjenigen des (2E)-konfigurierten Dimethyl-azimins 45 bestätigten das für die (2E)-Konfiguration charakteristische UV.-Absorptionsmaximum (unterstrichen) von 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen bei etwa 270 nm.

3.1.4. Addition von Phthalimido-nitren an (E)- und (Z)-Azoisopropan

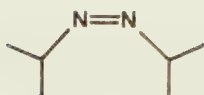
Zum Vergleich der UV.-Spektren wünschten wir noch ein weiteres Stereoisomerenpaar von 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen (26/27, R = Alkyl) zur Verfügung zu haben, möglichst eines mit bekannter Konfiguration an N(2),N(3). Dazu addierten wir das oxydativ erzeugte Phthalimido-nitren (23) (vgl. Abschnitt 1.2.3.) an (E)- und (Z)-Azoisopropan (81a und 81b), welche leicht konfigurationsrein zugänglich sind [89] [100]. Wir erwarteten (vgl. Abschnitt 1.2.3.) eine mindestens partielle Erhaltung der relativen Lagen der ursprünglichen Azosubstituenten und damit die Bildung beider stereoisomeren Azimine 82a und 82b mit voraussagbarer Konfiguration an N(2),N(3). In der Tat erhielten wir das (2Z)-Azimin 82a aus 81a in 30% und sein (2E)-Stereoisomeres 82b aus 81b in 90% Ausbeute. In beiden Fällen war die Nitrenaddition zu mindestens 95% stereospezifisch, wie die ¹H-NMR.-Spektren der Rohprodukte zeigten, wo jeweils nicht einmal Spuren des anderen Isomeren erkennbar waren (für die charakteristischen Signale der Methinprotonen s. unten). Das (2E)-Isomere 82b liess sich allerdings nur dann isolieren, wenn das Rohprodukt durch Filtration über Kaliumcarbonat gereinigt wurde. Filtration von 82b über Kieselgel - die bisher von uns gebrauchte Isolierungsmethode für 1-Phthalimido-azimine (26/27) (s. Exper. Teil) - resultierte in vollständiger Isomerisierung zu 82a (s. Abschnitt 3.1.6.).



81a



82a



81b



82b

Die Konstitution der beiden Azimine 82a und 82b folgt aus dem Vergleich ihrer Spektraleigenschaften (MS., IR., ^1H -NMR., s. Exper. Teil) mit denen der früher beschriebenen 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimine (26/27, R = Alkyl) (s. Abschnitt 1.2.3.). Die Konfiguration an N(2),N(3) (2Z für 82a bzw. 2E für 82b) ergibt sich hauptsächlich aus der eben erwähnten hohen Stereospezifität bei der Bildung und ist in Einklang mit dem für stereoisomere 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimine (26/27, R = Alkyl) anscheinend charakteristischen Unterschied der chemischen Verschiebungen der α -Protonen der beiden Alkylsubstituenten im ^1H -NMR.-Spektrum: Diese $\Delta\delta$ -Werte sind grösser bei cis- (45: 0,67 ppm [9]; 80: 0,59 ppm; 82b: 0,88 ppm), als bei trans-Lage dieser Substituenten (44: 0,42 ppm; 82a: 0,34 ppm;

weitere Beispiele in [9])¹⁾. Wir nehmen an, dass das bei tieferem Feld absorbierende α -Proton den Alkylsubstituenten am positiv polarisierten N(2) (s. [29]) zukommt²⁾.

Die UV.-Absorptionen von 82a (2Z) und von 82b (2E), gemessen nach den Methoden a und b (s. Abschnitt 3.1.2.), sind in der zweiten Zeilengruppe der Tabelle 6 aufgeführt. Die charakteristischen Werte (unterstrichen) stimmen mit denjenigen der andern (2Z)- und (2E)-Isomeren gut überein. Bei 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen (26/27, R = Alkyl) dürfte also die (2Z)-Konfiguration durch eine Schulter bei etwa 258 nm ($\epsilon = 14000$) und die (2E)-Konfiguration durch ein Maximum bei 270-278 nm ($\epsilon = 9000-11000$) charakterisiert sein. Dieses UV.-Kriterium liefert auch ein weiteres Argument für die früher [9] nur unter Vorbehalten angenommene (2Z)-Konfiguration der jeweils als Hauptprodukt der Addition von Phthalimido-nitren (23) an (E)-Azoäthan bzw. an (E)-Azo(α -phenyl)äthan isolierten 1-Phthalimido-azimine (26/27, R = CH_2CH_3 bzw. $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$), wobei im α -Phenyläthylderivat die an sich zu erwartende Schulter durch Ueberlagerung mit der UV.-Absorption der Phenylgruppen als Maximum auftritt (vgl. Tabelle 1 in [9]).

-
- 1) Analoge Unterschiede wurden in den ^1H -NMR.-Spektren von stereoisomeren, offenkettigen Azoxyalkanen festgestellt [89] (vergl. aber auch Fussnote 1 Abschnitt 3.1.3.).
- 2) Für den Tieffeldverschiebungseffekt der α -Protonen von an formal positiv geladene Stickstoffatome gebundenen Alkylgruppen vergleiche man z.B. die ^1H -NMR.-Resonanzposition der Methylgruppen von Trimethylamin ($\delta = 2,18$ ppm) und von Trimethyl-N-nitro-imid ($\delta = 3,52$ ppm) [101].

Was die Konfiguration von 82a bzw. 82b und 80 an der N(1), N(2)-Bindung anbetrifft, so nehmen wir für 82a die (E)- und für 82b sowie 80 die (Z)-Konfiguration an. Die Annahme stützt sich auf dasselbe Argument, welches für die Ableitung der Konfigurationen von 44 und 45 in Lösung aus ihren röntgenographisch festgestellten Strukturen verwendet wurde [9] (vergl. auch Abschnitt 1.2.4. und 3.1.2. Fussnote 2), nämlich dass die Konfiguration an N(1),N(2) von 1-Phthalimido-aziminen so schnell umwandelbar ist, dass sie sich der langsamer umwandelbaren Konfiguration an N(2),N(3) anpasst. Dabei dürften abstossende Wechselwirkungen eine Rolle spielen, welche in E,Z-Aziminen geringer sind als in E,E- oder Z,Z-Aziminen. Entsprechend dieser Hypothese, nach der die N(1),N(2)-Bindung von 1-Phthalimido-aziminen (26/27) kein unabhängiges Stereoelement ist, wird in der vorliegenden Arbeit die Konfiguration an N(1),N(2) in den Namen von 26/27 nicht angegeben.¹⁾

3.1.5. Modell für die Reaktion von Phthalimido-nitren mit Azoverbindungen unter Berücksichtigung der bisherigen Resultate

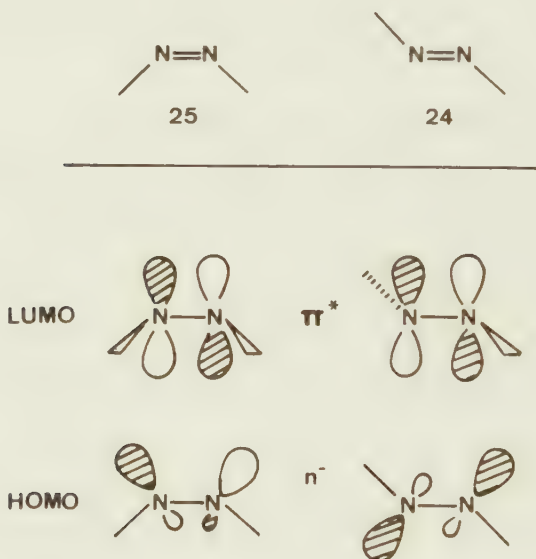
In keiner der bisherigen Arbeiten über die Addition von Phthalimido-nitren (23) an Azoverbindungen wurde auf den Mechanismus dieser Reaktion eingegangen. Ein brauchbares Modell für diese Reaktion sollte zwei experimentelle Befunde erklären: Erstens liefert die Addition des Phthalimido-nitrens (23) an Azoverbindungen 24/25 ein Azimin und nicht ein Triaziridin.

¹⁾ Es ist noch unsicher, ob die Azimin-Funktion auch in anderen Aziminen (ausser den Phthalimido-aziminen, wo eine schnelle Drehbarkeit um die Phthalimido-N(1)-Bindung besonders plausibel erscheint) nur ein Stereoelement darstellt, oder- wie theoretisch möglich- deren zwei.

Diese Beobachtung steht im Gegensatz zur Reaktion von Carbenen bzw. Nitrenen, die mit Olefinen die entsprechenden Dreiringe, nämlich Cyclopropane bzw. Aziridine bilden. Zweitens liefern (Z)-Azoverbindungen 25 bei der Nitrenaddition in jedem bislang untersuchten Fall zwei- bis viermal höhere Ausbeuten an Aziminen als die stereoisomeren (E)-Azoverbindungen 24.

Eine mögliche Erklärung für diese Tatsache liefert eine qualitative Anwendung der Grenzorbital-Theorie auf diese Reaktion. Dazu betrachtet man das tiefste unbesetzte und das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO und LUMO) des (Z)- bzw. (E)-Azochromophors [102] (s. Schema 6). Das HOMO wird in beiden Stereoisomeren durch eine Linearkombination der freien Elektronenpaare am Stickstoffatom gebildet, als n^- bezeichnet, das LUMO durch eine Linearkombination der π -Elektronen, als π^* bezeichnet. Bei einem Angriff des Nitrens an die Azoverbindung muss das Nitren mit dem HOMO und oder mit dem LUMO der Azoverbindung in Wechselwirkung treten. Diese Wechselwirkung kann aber nicht symmetrisch sein, wie das für die Bildung eines Triaziridins der Fall sein sollte, weil einer bindenden eine antibindende Kraft gegenübersteht. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität von (E)- bzw. (Z)-Azoverbindungen 24 bzw. 25 muss man schliessen, dass der Angriff des Nitrens in der Ebene der Azoverbindung an eines der freien Elektronenpaare erfolgt, weil sich die sterische Hinderung der (E)-Azoverbindung 24 bei einem Angriff in der Azo-Ebene und nicht senkrecht dazu auswirken sollte (s. Schema 7). Tatsächlich findet man keinen Unterschied in der Reaktivität bei der Addition von Phthalimido-nitren (23) an (E)- und (Z)-konfigurierte Olefine [42], wo der Angriff wahrscheinlich senkrecht zur Molekülebene erfolgt. Hingegen vergleichbar mit unserem Fall ist die Reaktion von (Z)-Azobenzol (25) mit Perbenzoesäure zu (E)-Azoxybenzol, die ca. 60mal schneller verläuft als die entsprechende Reaktion mit (E)-Azobenzol (24) [103].

Schema 6: HOMO und LUMO von E- bzw. Z-Azoverbindungen 24 bzw. 25



Schema 7: Modell für den Angriff des Nitrens an die (Z)- bzw. (E)-Azoverbindung 24 bzw. 25



3.1.6. Stereoisomerisierung von (2Z)- und (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82a und 82b)

3.1.6.1. Bedingungen

Unter drei verschiedenen Reaktionsbedingungen beobachteten wir Stereoisomerisierungen im Isomerenpaar 82a/82b, nämlich unter Säurekatalyse, thermisch und photolytisch. Da die beiden zuletzt genannten Bedingungen jedoch ausserdem zu Fragmentierungsreaktionen führten, werden sie gesondert behandelt (Abschnitt 3.1.7. und 3.1.8.).

Die bei der Chromatographie des (2E)-Isomeren 82b an Kieselgel aufgefundene vollständige Isomerisierung in das (2Z)-Isomere 82a (s. Abschnitt 3.1.4.) ist offenbar eine säurekatalysierte Reaktion, denn auch katalytische Mengen von Trifluoressigsäure oder Zinkchlorid bewirken schon bei Raumtemperatur eine rasche und vollständige Umwandlung von 82b in 82a. Im thermodynamischen Gleichgewicht 82a/82b liegt also praktisch nur das (2Z)-Isomere 82a vor, was eine Folge relativ grosser 1,4-Spannung der cis-ständigen Isopropylgruppen in 82b sein dürfte. Auch die beiden Stereoisomeren (2Z- und 2E-) des 2,3-Di-p-tolyl-1-phthalimido-azimins (26 bzw. 27, $R = C_6H_4CH_3(p)$) liessen sich in Deuteriotrichlormethan durch katalytische Mengen Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur bis zum thermodynamischen Gleichgewicht (48:52, wie bei der thermischen Isomerisierung [9]) ineinander überführen. Ebenso erhält man aus (2Z)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (44) in Deuteriotrichlormethan mit Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur ein 93:7-Gemisch der Stereoisomeren 44 und 45, was etwa dem Verhältnis entspricht, das man bei deren Isolierung aus der Reaktion des Phthalimido-nitrens (23) mit (E)-Azomethan beobachtet [9].

Tabelle 7 fasst die (2E):(2Z)-Verhältnisse von vier 1-Phthalimido-aziminen (26/27) zusammen. Es fällt auf, dass das thermodynamische Gleichgewicht bei den 2,3-dialkylsubstituierten (26/27, R = Alkyl) ganz überwiegend auf die Seite der (2Z)-konfigurierten 26 (R = Alkyl) verschoben ist, während bei den 2,3-diarylsubstituierten 26/27 (R = Aryl) ungefähr ein 1:1-Verhältnis der beiden Stereoisomeren im Gleichgewicht vorliegt. Wir führen diesen Unterschied darauf zurück, dass die planaren Arylsubstituenten der 1,4-Spannung zwischen ihnen im (2E)-Isomeren 27 durch Torsion um die N(2),Aryl- bzw. N(3),Aryl-Bindung ausweichen können. Der damit verbundene Konjugationsverlust drückt sich in den kleineren Extinktionswerten der langwelligen UV.-Maxima der (2E)-2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimine (27, R = Aryl) im Vergleich zu ihren (2Z)-Isomeren aus [9].

Tabelle 7: (2Z):(2E)-Verhältnisse bei 1-Phthalimido-aziminen 26/27 im thermodynamischen Gleichgewicht

R	2Z	:	2E
CH ₃	93	:	7 a)
(CH ₃) ₂ CH	100	:	0 a)
CH ₃ C ₆ H ₄ (p)	48	:	52 a)
C ₆ H ₅	29	:	71 b)

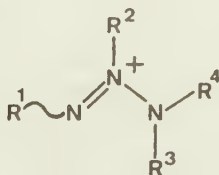
a) CDCl₃/kat. CF₃COOH/20°; ¹H-NMR-spektroskopisch

b) CDCl₃/1std./60°; isolierte Stereoisomere

3.1.6.2. Mechanismus

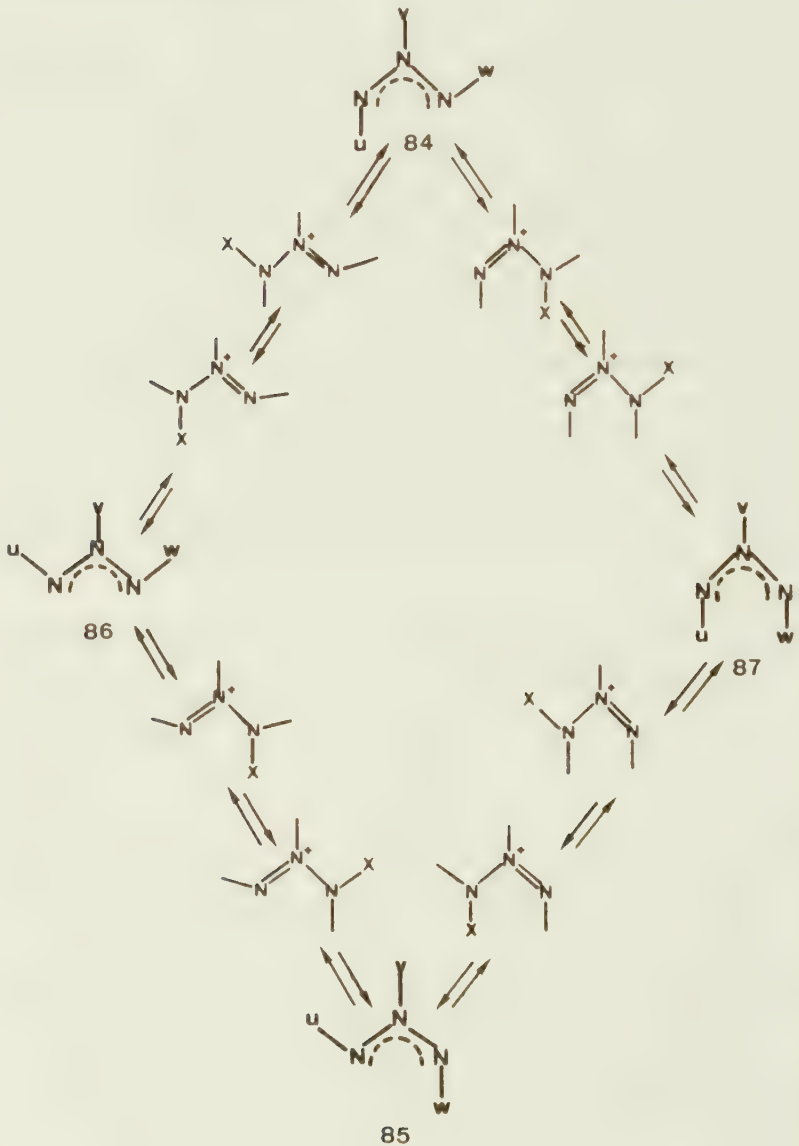
Die bemerkenswert leichte Stereoisomerisierbarkeit von 1-Phthalimido-aziminen (26/27, R = Aryl) unter Säurekatalyse dürfte eine Besonderheit der Aziminfunktion (s. Schema 8) im Vergleich zu anderen 1,3-dipolaren Systemen sein, denn Protonierung (X = H) bzw. Komplexbildung (X = Lewisäure) an einem der endständigen Stickstoffatome führt in jedem Fall (Stereoisomere 84, 85, 86 oder 87) zu einem Aziminium-Ion¹⁾, in welchem die eine N,N-Bindung ihren Doppelbindungscharakter (vgl. [30]) verloren hat und deshalb leichter drehbar geworden ist, so dass ein Gleichgewicht von jeweils zwei (und somit aller) Aziminium-Ionen (kleinere Formeln im Schema) entstehen kann. Bei einer schnellen Protolyse sind alle vier Azimine im Gleichgewicht und es werden nur die thermodynamisch günstigen beobachtet (im Falle der Phthalimido-azimine die Stereoisomeren 84 und 85 s. Schema 8).

1) Für Gerüste vom allgemeinen Typ 83 schlagen wir den Ausdruck "Aziminium" vor.



83

Schema 8: Stereoisomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen
unter Säurekatalyse



3.1.7. Thermolyse von (2Z)- und (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82a und 82b) sowie von 2,3-(cis-Cyclopentan-1,3-diyl)-1-phthalimido-azimin (80)

Erhitzen der stereoisomeren Diisopropyl-azimine 82a und 82b auf 65° in Deuteriochloroform (wie in [9]) führte in beiden Fällen unter Abspaltung von N_2 zu N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, $R = \text{iso-C}_3\text{H}_7$), dessen Struktur sich aus den Spektraleigenschaften (s. Exper. Teil) ergab. Die thermische Fragmentierung des (2E)-Isomeren 82b ist etwa 30mal schneller ($k = 6,2 \pm 0,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) als diejenige des (2Z)-Isomeren 82a ($k = 0,18 \pm 0,01 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$); dies entspricht dem in Abschnitt 1.2.5.2. qualitativ beobachteten Unterschied bei den stereoisomeren Dimethyl-aziminen 44 und 45. Die relativ langsamere Fragmentierung der (2Z)-Isomeren (d.h. von 44 und von 82a) ist im Einklang mit den in [10] entwickelten Vorstellungen zum Mechanismus dieser Reaktion.

Die ^1H -NMR.-spektroskopische Verfolgung der Thermolyse des (2E)-Isomeren 82b zeigte jedoch, dass die Fragmentierung von einer etwas schnelleren Isomerisierung in das (2Z)-Isomere 82a begleitet ist. Dass diese Isomerisierung tatsächlich eine

¹⁾ Die Geschwindigkeitskonstanten der Fragmentierung von 82a bzw. 82b zu 46 ($R = \text{iso-C}_3\text{H}_7$) wie auch die Stereoisomerisierung von 82b zu 82a wurden unter der Annahme unimolekularer Reaktion (vgl. [31]) ^1H -NMR.-spektroskopisch an Hand der relativen Intensitäten der Methylprotonensignale von 82a, 82b und 46 ($R = \text{iso-C}_3\text{H}_7$) bestimmt. Innerhalb des erfassten Umsatzes (s. Exper. Teil) war der Logarithmus der Abnahme der Ausgangsverbindungen in guter Näherung jeweils linear von der Zeit abhängig.

rein thermische Reaktion war und nicht etwa durch Säurespuren im CDCl_3 katalysiert wurde (vgl. Abschnitt 3.1.6.), folgte daraus, dass sie auch in Hexadeuteriobenzol und in Trideuterioacetonitril (neben Fragmentierung in 46 ($\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$)) statt fand. Damit ist klar, dass auch 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimine 26/27, $\text{R} = \text{Alkyl}$) und nicht nur die 2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimine 26/27, $\text{R} = \text{Aryl}$) thermisch isomerisierbar sind (vgl. Abschnitt 1.2.5.1.).

Die Geschwindigkeitskonstanten für die (E/Z)-Isomerisierung von 82b nach 82a (k_1) und für die Fragmentierung von 82b nach 46 ($\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$) (k_2) in den drei Lösungsmitteln sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Während die Geschwindigkeit der Fragmentierung (k_2) mit der Polarität des Lösungsmittels (ausgedrückt als Dielektrizitätskonstante ϵ) kaum korreliert, ist für die Isomerisierung (k_1) mit steigender Lösungsmittelpolarität eine schwach ausgeprägte Verlangsamung zu beobachten.

Aufgrund von Modellvorstellungen über die Mechanismen der thermischen Isomerisierung von C,N-Doppelbindungen [104] sind unterschiedliche Lösungsmiteleinflüsse auf die Geschwindigkeit der Isomerisierung via Rotation (beschleunigt in polarereren Lösungsmitteln durch Solvatataion des polarisierten Uebergangszustandes) bzw. via Inversion des Stickstoffatoms (verlangsamt in polarereren Lösungsmitteln durch solvatisierenden Stabilisierung des Grundzustandes) als möglich erachtet, nie jedoch experimentell beobachtet worden [104]. Auch die von uns bei der thermischen Isomerisierung von 82b nach 82a gefundenen Lösungsmiteffekte (s. Tabelle 8) sind zu klein, um Inversionen (Schema 9) zur mechanistischen Deutung der thermischen Stereoisomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen 26/27 den Vorzug gegenüber Rotationen (Schema 10) zu geben, sofern

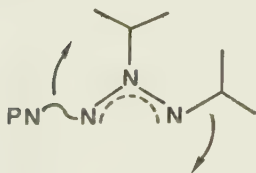
einer dieser mechanistischen Extremfälle hier überhaupt vorliegt, und nicht eher ein Zwischenmechanismus [104] mit entsprechenden Änderungen von Bindungs- und Torsionswinkeln die thermische Stereoisomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen zutreffender beschreibt.

Tabelle 8: Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung (k_1) von 82b nach 82a und der Fragmentierung (k_2) von 82b nach 46 ($R = \text{isoC}_3\text{H}_7$) (vgl. Fussnote 1 Abschnitt 3.1.7.)

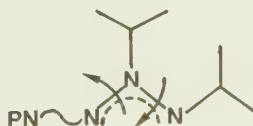
Lösungs- mittel	ϵ^a	Isomerisierung $k_1 \times 10^{-4}$	Fragmentierung $k_2 \times 10^{-4}$
C_6D_6	2,28	$1,06 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,01$
CDCl_3	4,81	$1,01 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,03$
CD_3CN	37,5	$0,56 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,02$

a) Als Dielektrizitätskonstanten ϵ wurden die Werte für die jeweiligen Protonen-Isotopomeren (C_6H_6 , CHCl_3 bzw. CH_3CN) aus [105] eingesetzt.

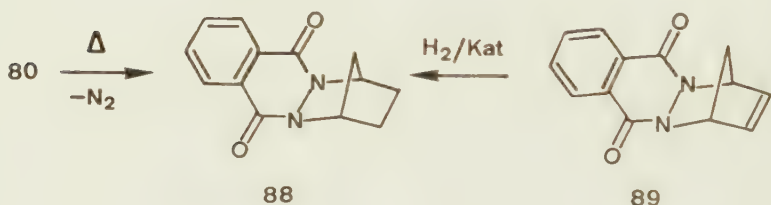
Schema 9: Inversions-
mechanismus



Schema 10: Rotations-
mechanismus



Ueberraschenderweise erwies sich das bicyclische Azimin 80 als thermisch recht stabil: In Trichlormethan bei 65° blieb es auch nach 5 Tagen unverändert. Erst in p-Xylol bei 140° und nach 40 Std. fand eine Fragmentierung in das N,N'-Phthaloylhydrazin 88 (88%) statt. Die Struktur von 88 folgt aus seinen Spektraleigenschaften (MS., IR., ¹H-NMR., s. Exper. Teil) und aus der Identität mit dem Produkt einer katalytischen Hydrierung des bekannten N,N'-Phthaloylhydrazins 89 [106].



Die relative Inertheit von 80 gegen thermische Fragmentierung trotz (2E)-Konfiguration dürfte darauf beruhen, dass der fünf-gliedrige Uebergangszustand des Angriffs von N(3) an einer der Imidocarbonylgruppen wegen der durch das bicyclische Gerüst von 80 verursachten Spannung bei der Verkleinerung des N(1), N(2),N(3)-Winkels nur mit grösserem Energieaufwand erreicht werden kann.

3.1.8. Photolyse von (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82a)

3.1.8.1. Bedingungen

N,N-Mehrfachbindungen können in einer Reihe von Fällen photolytisch aus der thermodynamisch stabileren Konfiguration in ein photostationäres Gleichgewicht mit der thermodynamisch weniger stabilen Konfiguration gebracht werden (z.B. Azo- [107] und Azoxyverbindungen [89] [108]). Wir haben daher das (2Z)-isomere Azimin 82a unter verschiedenen Bedingungen bestrahlt. Nach Photolyse mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch Pyrexfilter wie auch nach Bestrahlung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe durch Quarzglas zeigten sich tatsächlich im ¹H-NMR.-Spektrum des Rohproduktes etwa 10% des (2E)-Isomeren 82b neben einer Reihe von Spalt- und Folgeprodukten, von denen die in der Tabelle 9 (Zeilen 1, 2 und 4) aufgeführten chromatographisch isoliert werden konnten (Schema 11). Versuche zur chromatographischen Isolierung des photolytisch gebildeten 82b wurden wegen seiner leichten Isomerisierbarkeit (s. Abschnitt 3.1.4.) nicht unternommen.

3.1.8.2. Mechanismus

Die Bildung der in Tabelle 9 aufgeführten Produkte ist von mechanistischem Interesse, lassen doch Phthalimid (55) und N-Phthalimido-phthalimid (57) auf das intermediäre Auftreten des Phthalimido-nitrens (23) schliessen (vgl. [39] [43]). In der Tat werden diese beiden Produkte nicht gebildet, wenn bei der Bestrahlung von 82a ein Ueberschuss von Cyclohexen dabei ist (Zeilen 3 und 5). Stattdessen isoliert man dann in ca. 50% Ausbeute 7-Phthalimido-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (90) [109] als Produkt der Addition des Nitrens 23 an das Olefin (vgl.

Tabelle 9: Chromatographisch isolierte Produkte aus Photolyseexperimenten mit (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82a)

Photolyse- lampe	Filter	Lösungs- mittel	Zugesetztes Cyclohexen Mol-Aequiv.	Produkte (Ausbeute in %)				
				55	57	90	46 ^{a)}	82b ^{b)}
Hg-Hochdruck	Pyrex	CH ₂ Cl ₂	-	20	12	-	13	ca. 10
Hg-Hochdruck	Quarz	CH ₃ CN	-	19	15	-	14	-
Hg-Hochdruck	Quarz	CH ₃ CN	10	-	-	52	11	-
Hg-Niederdruck	Quarz	CH ₃ CN	-	c)	14	-	22	ca. 10
Hg-Niederdruck	Quarz	CH ₃ CN	10	-	-	50	13	-

^{a)} Mit R = iso-C₃H₇

^{b)} Nur im Rohprodukt mittels ¹H-NMR. beobachtet

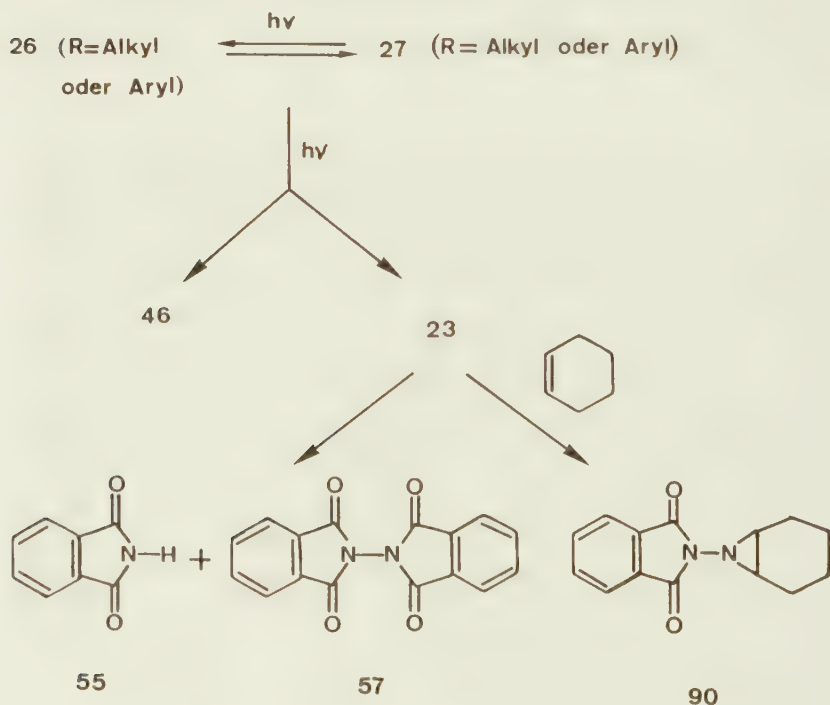
^{c)} Im anal. DC. nachgewiesen, jedoch nicht isoliert

[43] Schema 11). Wir nehmen daher an, dass das Azimin 82a - wie vermutlich auch das durch Photoisomerisierung gebildete 82b - sich in Phthalimido-nitren (23) und die Azoverbindung 81 photodissosziieren. Tatsächlich liess sich (E)-Azoisopropan (81a) ¹H-NMR.-spektroskopisch nach Bestrahlen des (2Z)-Azimins 82a im Quarzröhrchen beobachten. Eine solche Photodissoziation wurde schon früher [110] bei der Photolyse von (2E)-2,3-Di-phenyl-1-phthalimido-azimin (27, R = C₆H₅) unter etwas anderen Bedingungen beobachtet, wobei Azobenzol zu 96% und Phthalimid (55) zu 61% entstand. Damit erweisen sich 1-Phthalimido-azimine 26/27 als ähnlich photolabil wie die Addukte des Phthalimido-nitrens (23) an Sulphoxide [43], an Styrol oder an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen [41], bei denen ebenfalls Photodissoziation in das Nitren 23 und den ursprünglichen Additionspartner beobachtet wird [39] [109] (vgl. Abschnitt 1.3.2.2.).

Die Tatsache, dass 1-Phthalimido-azimine (26/27) photolytisch in das Nitren 23 und Azoverbindung (24/25) zerfallen, wirft die Frage nach dem Mechanismus der mit dem (2Z)-isomeren Azimin 82a beobachteten Photostereoisomerisierung auf: Es ist nicht auszuschliessen, dass diese bei den Aziminen 26/27 anders verläuft als bei Azo-[107] und Azoxyverbindungen [89] [108], wo sie intramolekular ist, nämlich durch a) Photodissoziation des Azimins 26, b) Photostereoisomerisierung der Azoverbindung (24/25) und c) Rekombination von Nitren 23 mit 24/25.

Das ausserdem noch aus den Photolyseexperimenten erhaltene N,N'-Phthaloylhydrazin (46, R = iso-C₃H₇) wird unabhängig vom Cyclohexenzusatz in etwa gleichbleibender Ausbeute von 11-14% isoliert. Seine Bildung dürfte daher auf einem anderen Weg erfolgen, möglicherweise über die gleichen Zwischenstufen wie bei der Thermolyse (vgl. Abschnitt 3.1.7.), nämlich eingeleitet durch nukleophilen Angriff von N(3) des Azimins (82a oder 82b) an die Imidfunktion. Das folgende allgemeine Reaktionsschema 11 fasst die Interpretation der Photolysereaktionen zusammen:

Schema 11: Mechanismus der Photolyse von 26/27



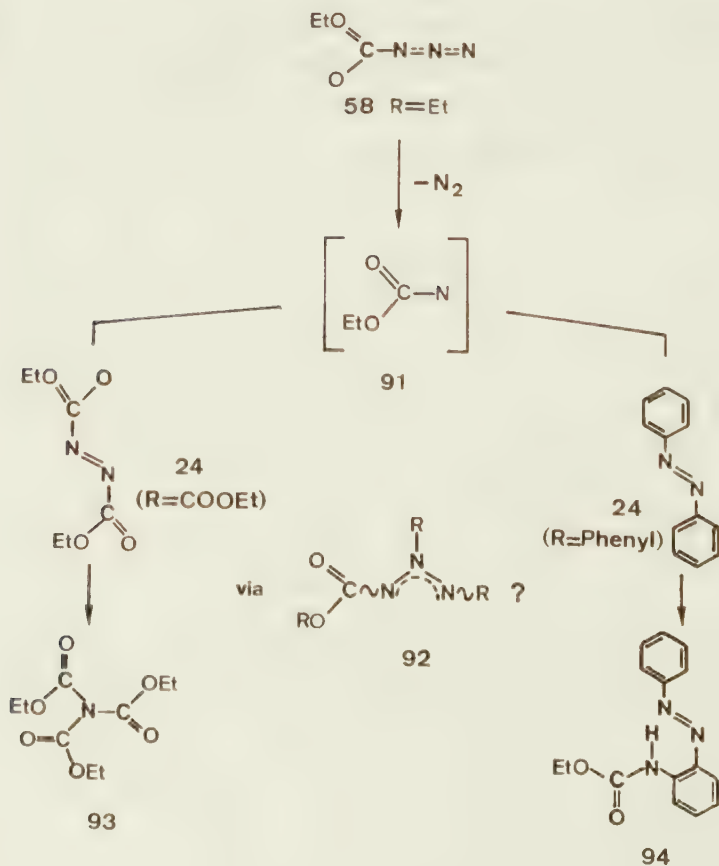
3.1.8.3. Photolyse der Azimine 82b und 80

Orientierende Photolyseexperimente mit (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82b) und mit dem bicyclischen Azimin 80 erbrachten prinzipiell die gleichen Ergebnisse wie mit 82a; allerdings mit zwei Einschränkungen: a) Bei Bestrahlen durch einen Pyrexfilter wird 82b deutlich langsamer photolysiert als das Stereoisomere 82a, vermutlich weil 82a mit seiner Schulter bei 306 nm im UV.-Spektrum (vgl. Tabelle 6) die ausgeprägtere Endabsorption als 82b besitzt, es wird deshalb auch keine Photoisomerisierung (82b $\longrightarrow$ 82a) beobachtet. b) Aus dem bicyclischen Azimin 80 entsteht photolytisch kein Hydrazin 88, vermutlich aus dem gleichen Grund, der drastischere Bedingungen für die entsprechende thermische Umwandlung 80 $\longrightarrow$ 88 notwendig macht (s. Abschnitt 3.1.7.).

3.2. Darstellung und Eigenschaften von 1-Alkoxy-carbonyl-azi- minen

3.2.1. Frühere Versuche zur Addition von Alkoxy-carbonyl-nitren an Azoverbindungen

Wie bereits in Abschnitt 1.3.3.2. gezeigt wurde, können Alkoxy-carbonyl-nitrene (49) entweder photochemisch oder thermisch aus dem entsprechenden Azid 58 oder durch basische α -Elimination aus dem Urethan 59 hergestellt werden. Bei der Thermolyse



se und Photolyse von Aethoxycarbonyl-azid (58, R = Et) in Gegenwart von Azodicarbonsäureester (24, R = COOEt) fand Lwowski [111] nur Triäthoxycarbonyl-amin (93). Kerber [112] beobachtete bei der Thermolyse des Azids 58 (R = Et) in Gegenwart von Azobenzol (24, R = Phenyl) als einziges Produkt Aethyl-[N-(o-phenylazo)]-carbamat (94). Beide Autoren postulierten die Bildung ihrer Produkte über ein intermediäres 1-Alkoxycarbonyl-azimin 92, entstanden durch Addition von Aethoxycarbonylnitren (91) an die Azoverbindung, ohne allerdings Beweise dafür zu liefern.

3.2.2. Darstellung von Alkoxycarbonyl-nitren (49)

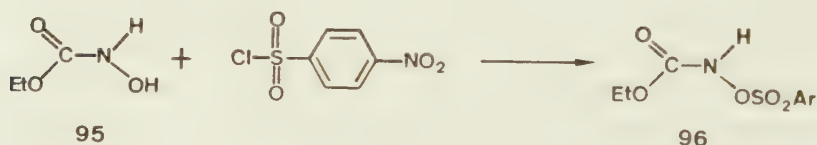
3.2.2.1. Methode

Aufgrund der erwähnten Resultate (s. Abschnitt 3.2.1.) bei der Addition von Alkoxycarbonyl-nitren (49) an Azoverbindungen schien uns die α -Elimination von Arylsulfonsäure aus dem entsprechenden Urethan 59 (s. Abschnitt 1.3.3.2.) die mildeste Methode zur Isolierung des allenfalls entstehenden, gewünschten Azimins. Wir planten deshalb Versuche zur Generierung von Alkoxycarbonyl-nitren (49) mittels α -Elimination in Gegenwart von aromatischen und aliphatischen Azoverbindungen.

3.2.2.2. [(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]-carbamidsäureäthylester (96)

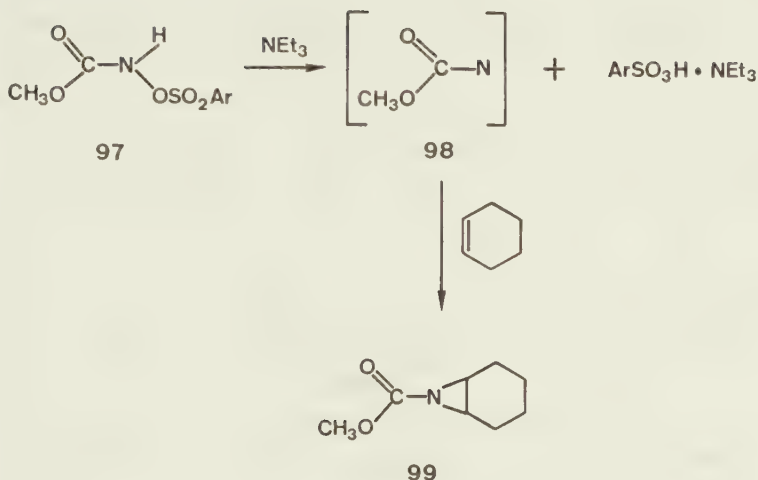
Das Carbamat 96 liess sich nach bekannten Methoden darstellen [53]. Chlorameisensäureäthylester wurde mit Hydroxylamin in Hydroxyl-carbaminsäureäthylester (95) [113] und mit p-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid in das Carbamat 96 überführt. Als

Nebenprodukt entstand das N,O-Disulfonylcarbamat, das mittels fraktionierter Kristallisation abgetrennt werden konnte.



3.2.2.3. Darstellung und Reaktivität von [(4-Nitrophenyl)sulfonyl-oxy]-carbamidsäuremethylester (97)

Das Carbamat 97 wurde analog zu 96 hergestellt. Smp. und IR.-Daten stimmten mit denjenigen in [114] überein. Weil bisher nur die Additionseigenschaften von Aethoxycarbonyl-nitren (91) an Olefine beschrieben worden sind [52], interessierte uns zunächst das Verhalten von Methoxycarbonyl-nitren (98) gegenüber Olefinen. Wie erwartet erhielten wir bei der Erzeugung des Nitrens 98 mittels basischer α -Elimination des Carbamates 97 unter den üblichen Bedingungen [53], nämlich mit Triäthylamin in CH_2Cl_2 , in Gegenwart von überschüssigem Cyclohexen das Aziridin 99 in 60% Ausbeute und nach ^1H -NMR. und präp. GC. in 80 proz. Reinheit. IR.- und ^1H -NMR.-Daten stimmten mit denjenigen von authentischem Material [115] überein. Aethoxycarbonyl-nitren (91) lieferte das entsprechende Aziridin unter denselben Bedingungen zu 57%, womit die Additionseigenschaften der Nitrene 91 und 98 als vergleichbar gezeigt worden sind.



3.2.3. (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diaryl-azimine (100)

3.2.3.1. Reaktionsbedingungen

Die Reaktionsbedingungen der Addition von Aethoxycarbonyl-nitren (91) via α -Elimination an aromatische Azoverbindungen wurden analog denjenigen an Olefine gewählt [53], aber mit äquimolaren Mengen Urethan und Azoverbindung in CH_2Cl_2 . Nach Zugabe von 1,1 Äquivalent Triäthylamin bei Raumtemperatur und Versetzen des Rohproduktes mit Aether wurde Triäthylammoniumsulfonat zu 98% ausgefällt. Chromatographie des ätherlöslichen Anteils an Kieselgel in der Dunkelheit ergab 84-86% zurückgewonnene Azoverbindung und nach nochmaliger Chromatographie an Kieselgel 4-6% (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diaryl-azimin (100) als analysenreines rotes Öl, Ausbeute 30% bezogen auf nicht-zurückgewonnene Azoverbindung.

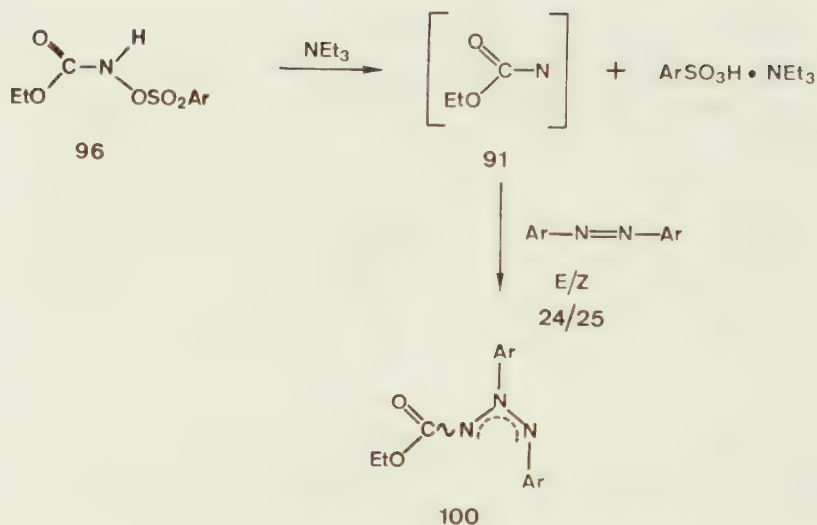


Tabelle 10: Produkte und Ausbeuten der Addition von Aethoxy-carbonyl-nitren (91) an (E)- und (Z)-Aryl-azoverbindungen 24 und 25

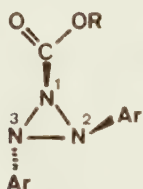
Ar	Ar-N=N-Ar	<u>100</u>	%
Phenyl	<u>24</u> (E)	<u>101</u> (2Z)	6%
p-Tolyl	<u>24</u> (E)	<u>102</u> (2Z)	4%
	<u>25</u> (Z)	<u>102</u> (2Z)	4%

Die Chromatographie in der Dunkelheit war entscheidend für die Gewinnung von analysenreinem Material. Aus (E)-Azobenzol (24, R = Phenyl) entstand in gleicher Weise das (2Z)-Azimin 101. Addition des Nitrens 91 an (Z)-Azotoluol (25, R = Toly1) lieferte das gleiche Azimin 102 in gleicher Ausbeute wie bei der Addition von 91 an (E)-Azotoluol (24, R = Toly1) (s. Tabelle 10).

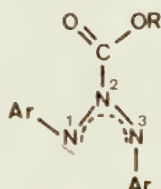
3.2.3.2. Spektroskopische Eigenschaften der (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diaryl-azimine (100) als Strukturbeweis

Die Komposition von 100 wird durch die Mikroanalyse und das Massenspektrum, welches für den Fall des Azimins 102 einen Molekularpik bei m/e 297/5 zeigt, gesichert. Für die gezeichnete Konstitution von 100 sprechen die nichtäquivalenten Arylreste im ^1H -NMR.-Spektrum von 102, wo man im Bereich der Methylgruppen je ein Signal bei 1,97 und 1,90 ppm findet. Mit diesem Befund vereinbar wären allerdings auch die möglichen Alternativstrukturen, nämlich das Triaziridin 103, das durch cheletrope Reaktion des Nitrens 91 mit der Azoverbindung hätte gebildet werden können, oder ein konstitutionssymmetrisches Azimin 104, das durch Ringöffnung des Triaziridins 103 entstanden wäre. Gegen ein Triaziridin 103 spricht das relativ langwellige Maximum im UV.-Spektrum bei 367 bzw. 378 nm im Azimin 101 bzw. 102 sowie die Carbonylbande im IR.-Spektrum bei 1685 bzw. 1680 cm^{-1} . Die Carbonylfrequenz in Urethanen liegt gewöhnlich zwischen $1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$. Beide Befunde weisen auf eine Konjugation der Ester-Carbonylgruppe mit dem π -System des Azimingerüstes hin. Ebenfalls ausgeschlossen werden kann das 2-Aethoxycarbonyl-1,3-diaryl-azimin 104. Das ^1H -NMR.-Spektrum des Azimins 102 zeigt im Bereich der aromatischen Protonen 4 Signale à 2H bei 8,30; 7,50; 6,94 und 6,76 ppm. Diese Tieffeldverschiebung für das Signal bei 8,30 ppm ist für eine kon-

stitutionssymmetrische Struktur nicht erklärbar. Ein weiterer Beweis für das Vorliegen von vicinalen Arylgruppen ergibt sich aus den Massenspektren von 101 bzw. 102 wo als Fragmente bei m/e 182 ($C_{12}H_{10}N_2$) bzw. 210 ($C_{14}H_{14}N_2$), also Azobenzol bzw. Azotoluol (24, R = Phenyl bzw. Toluyl) entstehen. Dieses Argument gilt natürlich nur unter der sehr wahrscheinlichen Annahme, dass im Massenspektrometer keine Rückwärtswanderung der Arylgruppen von einer entfernten Lage in die vicinale Lage am Stickstoffgerüst stattfindet.



103



104

Die Azimine 101 und 102 dürften in der (2Z)-Konfiguration (benachbarte Arylgruppe in trans-Lage) vorliegen, weil ausgehend von (E)- oder (Z)-Azotoluol 24 und 25 (R = Toluyl) jeweils das gleiche Azimin 102 entsteht. Zudem zeigten auch die aromatischen (2Z)-1-Phthalimido-azimine 26 (R = Aryl) zumindest eine partielle Stabilität (s. Abschnitt 1.2.3.).

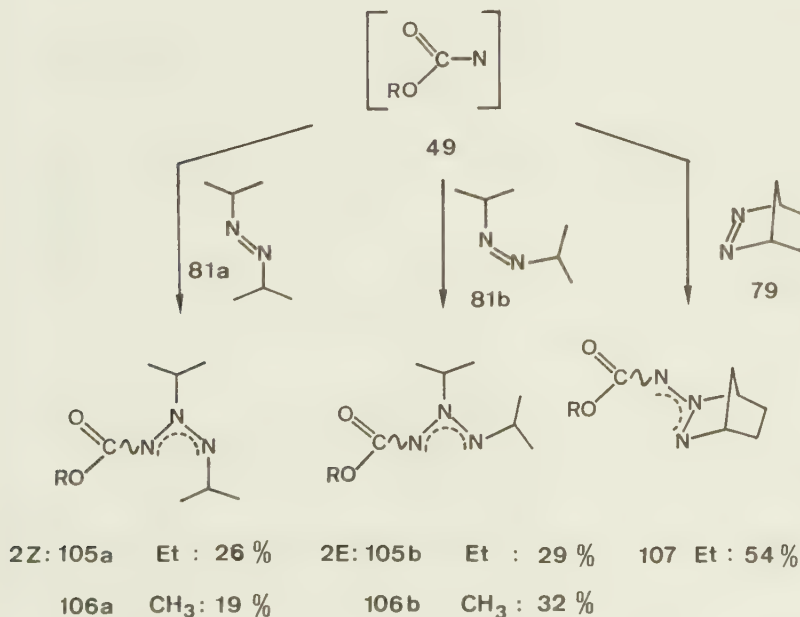
3.2.4. Darstellung von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-aziminen (105, 106, 107)

3.2.4.1. Reaktionsbedingungen, Produkte

Die Addition von Alkoxy-carbonyl-nitren (91) an (E)- und (Z)-Azoisopropan (81a und 81b) sowie an 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (79) wurde ähnlich wie diejenige an aromatische Azo-

verbindungen durchgeführt (s. Abschnitt 3.2.3.1.), aber mit einem neunfachen Ueberschuss an Azoverbindung. Die Aufarbeitung geschah mittels destillativer Abtrennung der überschüssigen Azoverbindung, Filtration vom ausgefällten Ammoniumsulfonat und anschliessender Chromatographie des Filtrates an Kieselgel; sie lieferte die (2Z)- und (2E)-1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-azimine (105a und b, 106a und b, 107) in Ausbeuten zwischen 19 und 54% (s. Schema 12). Die (2Z)-Azimine konnten durch Kurzwegdestillation analysenrein gewonnen werden, ebenso das bicyclische (2E)-Azimin 107. Die (2E)-Azimine 105b und 106b wurden chromatographisch bei 0°C gereinigt.

Schema 12: Reaktionsprodukte und Ausbeuten der Addition von Alkoxycarbonyl-nitren (49) an (E)- und (Z)-Azoalkane 24 und 25 (R = Alkyl)



Im Gegensatz zur Addition an die aromatischen Azoverbindungen 24 (R = Phenyl, Toly1) und 25 (R = Toly1) verläuft die Addition des Nitrens 49 an (E)- und (Z)-Azoisopropan (81a und 81b), welche nach anal. GC 99% konfigurationsrein waren, jeweils zu 95% stereospezifisch.

3.2.4.2. Spektroskopische Eigenschaften der 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-azimine 105a und b, 106a und b und 107

Die nachstehend beschriebene Strukturherleitung für die aliphatischen 1-Alkoxycarbonyl-azimine erfolgte anhand von (2Z)- und (2E)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin 105a und 105b (s. Tabelle 11); sie gilt aber sinngemäss auch für 106a, 106b und 107.

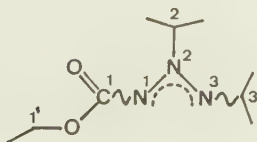
Die Komposition von 105a wird durch die Mikroanalyse gesichert. Im Massenspektrum von 105a fehlt der Molekularpik; er ist aber im Spektrum von 107 vorhanden. Mit einer Aziminstruktur vereinbar sind sowohl das UV.- als auch das IR.-Spektrum in beiden Isomeren (s. Tabelle 11). Die relativ langwellige Bande bei 280-290 nm mit starker Intensität und die CarbonylabSORPTION bei 1670-1680 cm^{-1} weisen darauf hin, dass die Carbonylgruppe in das elektronische π -System des N_3 -GerüSTes einbezogen wird. Normale Urethane zeigen oberhalb 200 nm keine UV.-Absorption [116] und im IR.-Spektrum eine Bande für die C=O-Absorption zwischen 1700 und 1740 cm^{-1} [117].

Die Konstitution der isomeren Azimine 105a und 105b folgt aus der Heterotopie der Isopropylgruppen im ^1H -NMR.-Spektrum in beiden Isomeren. Damit können sowohl Triaziridine 108 (R = Et, R'=i-Pr) als auch konstitutionssymmetrische Azimine 109 (R = Et, R'=i-Pr) ausgeschlossen werden, weil in beiden Strukturtypen 108 und 109 nur eines der drei möglichen Stereoisomeren,

Tabelle 11: Spektroskopische Eigenschaften von (2Z)- und (2E)-
-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin 105a und 105b

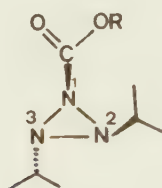
	<u>105a</u>		<u>105b</u>	
UV. (EtOH); nm/ε	284/6400		289/7400	
IR. (Film); cm ⁻¹	1673		1677	
¹ H-NMR. (90 MHz, CDCl ₃)				
H-C(2) ^{*)}	5.53/sept	(6), 1H	4.87/sept	(6), 1H
H-C(3) ^{*)}	4.42/ "	(6), 1H	4.10/ "	(6), 1H
H ₂ -C(1')	4.13/q	(7), 2H	4.20/q	(7), 2H
CH ₃ -C(1')	1.33/t	(7), 3H	1.5-1.1/m,	3H
CH ₃ -C(2) {	{ 1.46/d	(6), 6H	{ 1.56/d	(6), 6H
CH ₃ -C(3) {	{ 1.22/d	(6), 6H	{ 1.36/d	(6), 6H

- *) Die Zuordnung der C(2)-H bzw. C(3)-H-Atome erfolgte mit den gleichen Argumenten wie in Abschnitt 3.1.4. (vgl. Fussnote 2).

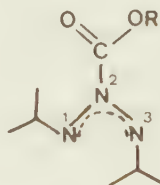


105a/b

nämlich das jeweils gezeichnete 1,2-cis-2,3-trans-(108) und das (1E),(2Z)-Isomere (109) nicht-äquivalente Alkylreste besitzt. Die beiden anderen Isomeren von 108 (1,2-cis-2,3-cis- und 1,2-trans-2,3-cis-) und von 109 ((1E),(2E)- und (1Z),(2Z)-) sind nämlich auch noch konfigurationssymmetrisch. Dass es sich bei den Isomeren 105a und 105b um Stereoisomere handelt, folgt aus der Aehnlichkeit ihrer UV.- und IR.-Spektren sowie aus der leichten Umwandlung des (2E)- in das (2Z)-Isomere (s. Abschnitt 3.2.6.).



108



109

Für die (2Z)- bzw. (2E)-Konfiguration der Isopropylgruppen in 105a und 105b spricht die erwähnte hohe Stereospezifität der Nitrenaddition unter der Voraussetzung, dass in einem solchen Fall eine volle Erhaltung der Konfiguration (wie in (E)- bzw. (Z)-Azoisopropan, (81a bzw. 81b)) wahrscheinlicher ist als eine volle Inversion. Diese Schlussfolgerung stimmt überein mit dem Resultat der Addition von Phthalimido-nitren (23) an (E)- und (Z)-Azoisopropan (81a) und (81b). Die Azimine 105-107 müssen konfiguratativ einheitlich sein, da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich der Alkoxyreste einheitlich ist; ihre Konfiguration an N(1) konnte aber nicht abgeleitet werden.

3.2.4.3. Diskussion der Eigenschaften der bisher beschriebenen 1-Alkoxycarbonyl-azimine (101, 102, 105-107)

Wie bereits früher erwähnt (s. Abschnitt 1.1.4.1.), war die Erfassung der funktionellen Gruppe Azimin mit spektroskopischen Methoden zunächst recht schwierig. Wir beschreiben hier gewisse strukturelle Aspekte, welche nach unseren Erfahrungen typische spektroskopische Eigenschaften erzeugen. So ist das π -System der Azimine für ihre langwelligen Banden, in aromatischen Aziminen bei 360-380nm und in aliphatischen Aziminen zwischen 280 und 290nm, verantwortlich. Derselbe Aspekt erklärt auch die Tieffeldverschiebung der α -H-Atome im ^1H -NMR-Spektrum der 2,3-Dialkyl-azimine. Ebenso ist ein gemeinsames Merkmal aller bisher beschriebenen 1-Alkoxycarbonyl-azimine, nämlich deren Carbonylabsorption im IR.-Spektrum bei tiefer Frequenz ($1670\text{-}1690\text{cm}^{-1}$), auf Konjugation der Carbonylgruppe mit dem Azimin- π -System zurückzuführen.

Ein weiterer bemerkenswerter Vergleich zwischen 1-Alkoxycarbonyl-aziminen und 1-Phthalimido-aziminen ist die Stereospezifität und die Ausbeute bei der Bildung der Azimine. Im Gegensatz zu den 1-Phthalimido-aziminen entstehen die aromatischen 1-Alkoxycarbonyl-azimine völlig stereounspezifisch, die aliphatischen jedoch in Uebereinstimmung mit den 1-Phthalimido-aziminen völlig stereospezifisch. Allerdings verläuft die Addition von Alkoxycarbonyl-nitren (49) an (E)- und (Z)-Azoisopropan (81a) und (81b) in etwa gleichen Ausbeuten, während Phthalimido-nitren (23) mit (Z)-Azoverbindungen 25 in allen Fällen eindeutig höhere Ausbeuten ergab als mit den (E)-Azoverbindungen (24). Dieses unterschiedliche Verhalten kann mit der unterschiedlichen Grösse der beiden Nitrene 23 und 49 erklärt werden. Da der Angriff des grösseren Phthalimido-nitrens (23) in der Ebene der Azoverbindung erfolgt (s. Abschnitt 3.1.5.), ist die (E)- im Gegensatz zur (Z)-Azoverbindung sterisch gehindert.

Unter der Annahme, dass das kleinere Alkoxy-carbonyl-nitren (49) die Azoverbindung ebenfalls in der Ebene angreift, dürfte diese Annäherung weniger durch die sterische Anordnung der Azoverbindung bestimmt werden. Bei der cheletropen Addition von Phthalimido-nitren (23) an (E)- und (Z)-konfigurierte Olefine zu Aziridinen wurde ebenfalls kein Unterschied in der Reaktivität gefunden [42]. Wahrscheinlich erfolgt der Angriff in diesen Fällen eben senkrecht zur Olefinebene. Ein ähnlicher Mechanismus (senkrechter Angriff) kann jedoch für die Addition des Alkoxy-carbonyl-nitrens (49) an (E)- und (Z)-Azoisopropan (81a und 81b) ausgeschlossen werden, weil das dabei primär zu erwartende Triaziridin 108 in keinem der beobachteten Fälle auch nur spurenweise gefunden wurde.

3.2.5. Thermische Fragmentierung von (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (101)

3.2.5.1. Thermolyse in siedendem Toluol

Ausgangspunkt der folgenden Arbeiten war die erwähnte Thermolyse von Aethoxycarbonyl-azid (58, R = Et) in Gegenwart von (E)-Azobenzol (24, R = Phenyl) bei 110° (Kerber [112], s. Abschnitt 3.2.1.). Der Autor postulierte eine Addition des Aethoxycarbonyl-nitrens (91) an (E)-Azobenzol (24, R = Phenyl) zum intermediären Azimin 101 und eine nachfolgende Umlagerung zum Carbamat 94. Nachdem wir das Azimin 101 unter milderer Bedingungen isoliert hatten, konnten wir dieses Postulat prüfen. Wir interessierten uns deshalb für die Thermolyse des Azimins 101. Beim Erhitzen des Azimins 101 während 4 Std. auf 110° und anschließender Trennung des Rückstandes mittels präp. DC. erhielten wir 48% (E)-Azobenzol (24, R = Phenyl) und 22% Aethyl-[N-(o-phenylazo)]-carbamat (94), dessen Spektraleigen-

schaften mit den von Kerber [112] für 94 beschriebenen identisch waren (s. Abschnitt 3.2.1.).

3.2.5.2. Mechanistische Betrachtungen über die Thermolyse des Azimins

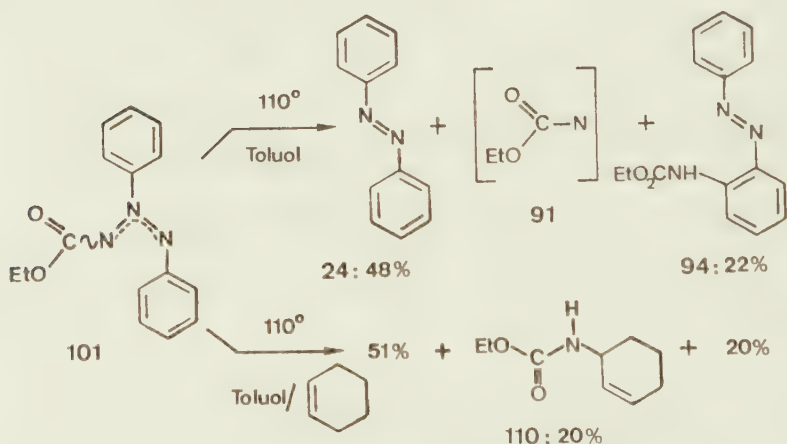
Wie die erwähnten Resultate zeigen, ist die Hauptreaktion bei der Thermolyse von 101 die Spaltung der N(1),N(2)-Bindung, was der Rückreaktion unserer Herstellung des Azimins 101 entspricht. Das dabei ebenfalls entstehende Aethoxycarbonylnitren (91) gibt Nebenprodukte, die schwierig zu isolieren sind (s. Abschnitt 1.3.3.3.). Das Carbamat 94 könnte über einen von zwei Wegen entstanden sein, entweder durch eine intramolekulare Reaktion (so wie von Kerber postuliert [112]), oder durch intermolekulare Insertion des Nitrens 91 in eine der aromatischen C-H-Bindungen des Azobenzols (24, R = Phenyl). Gegen den zweiten Vorschlag spricht die Tatsache, dass nur ein ortho-substituiertes Azocarbamat 94 gefunden wurde, hingegen kein para-Isomeres. Zudem ist bekannt [118], dass die Primäraddukte von Nitrenen an aromatische Ringe in Azepine und nicht in Aniline umlagern.

3.2.5.3. Thermolyse des Azimins 101 in Gegenwart von Cyclohexen als Abfangreagens

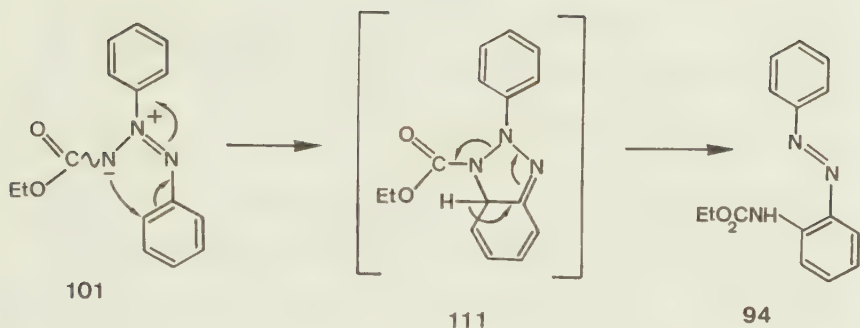
Um das bei der Thermolyse von 101 entstehende Aethoxycarbonylnitren (91) nachzuweisen, führten wir die Reaktion wie in 3.2.5.1. beschrieben, aber in einem 10-fachen Ueberschuss an Cyclohexen durch, das als gutes Abfangreagens für das Nitren 91 bekannt ist (s. Abschnitt 1.3.3.3.). Wir fanden unter diesen Reaktionsbedingungen keine Veränderung der Ausbeute an

Carbamat 94 und Azobenzol (24, R = Phenyl) hingegen zusätzlich 20% Aethyl-(N-cyclohex-2-en-1-yl)-carbamat (110) (s. Schema 13). Das Carbamat 110 könnte durch allylische Insertion des Nitrens 91 in Cyclohexen entstanden sein und ist in allen Eigenschaften identisch mit dem Nebenprodukt der Addition des Nitrens 91 an Cyclohexen bei Raumtemperatur [52]. Bei dieser Reaktion [52] entsteht als Hauptprodukt das Aziridin.

Schema 13: Reaktionsprodukte der Thermolyse von 1-Aethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (101)



Die erwähnten Resultate legen damit einen intramolekularen Mechanismus für die Umlagerung des Azimins 101 via 111 in das Carbamat 94 nahe



Eine solche Umlagerung wäre analog zur photochemischen Umwandlung von Azoxybenzol zu 2-Hydroxy-azobenzol. Diese Reaktion wurde gut untersucht und verläuft intramolekular, wobei der Sauerstoff zur entfernteren Arylgruppe wandert [119]. Eine ähnliche Reaktion ist die Wallachumlagerung, die in Gegenwart von Säure Azoxybenzol in 4-Hydroxy-azobenzol überführt. Diese Reaktion verläuft allerdings intermolekular. Neben den spektroskopischen Ähnlichkeiten zwischen Azoxyverbindungen und Aziminen (s. Abschnitt 1.2.3. und 3.1.2.) bestehen also auch Ähnlichkeiten im Reaktionsverhalten.

3.2.6. Thermische Stereoisomerisierung von (2E)-1-Alkoxy-carbo-
nyl-2,3-diisopropyl-azimin (105b und 106b).

Die bei 1-Phthalimido-aziminen 26/27 beobachtete leichte Stereoisomerisierung [9], [97] veranlasste uns, diese Reaktion auch bei (2E)-1-Alkoxy-carbonyl-aziminen zu untersuchen. In der Tat bildete sich aus (2E)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (105b) innert 48 Std. bei RT. das (2Z)-Isomere 105a zu 53% (präparativ isoliert), und aus (2E)-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-azimin (106b) entstand nach 4,5 Tagen in CDCl_3 bei RT. ein 2:3-Gemisch aus dem (2Z)-Isomeren 106a und unverändertem 106b ($^1\text{H-NMR.}$ -Evidenz). In beiden Fällen gab es aber ausserdem noch weitere, nicht identifizierte Produkte. Es war deshalb nicht möglich, die Kinetik der Stereoisomerisierung durch $^1\text{H-NMR.}$ -Spektroskopie zu bestimmen, wie dies bei den 1-Phthalimido-aziminen 26 / 27 der Fall gewesen war.

3.2.7. Thermolyse von (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-
-azimin (105a)

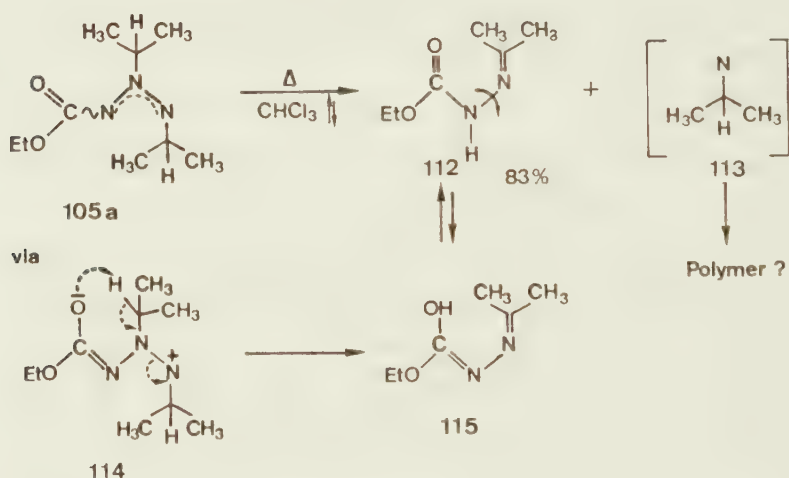
Auch das thermodynamisch stabilere (2Z)-Stereoisomere des 1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimins (105a) zeigte beim längeren Stehenlassen bei Raumtemperatur eine Veränderung im ^1H -NMR.-Spektrum. Aus diesem Grunde wurde eine Lösung des (2Z)-Azimins 105a während 15 Std. auf 62° erhitzt. Anschliessend liess sich aus dem Reaktionsgemisch zu 83% Aethyl-(N-isopropylidenamino)-carbamate (Aethylcarbazon von Aceton) (112) sublimieren, welches mit dem Kondensationsprodukt von Hydrazincarbonsäureäthylester (Aethylcarbamat) und Aceton identisch war.

Wie kann man sich die Bildung des Carbamates 112 rationalisieren? Vorstellbar wäre eine intramolekulare H-Verschiebung von der mittelständigen Isopropylgruppe auf den Carbonyl-Sauerstoff unter Spaltung der N(2),N(3)-Bindung (via 114 in Schema 14). Das eine der beiden Fragmente (115) würde unter Tautomerisierung das Carbamat 112 liefern. Das andere so erwartete Produkt, das Isopropyl-nitren (113), konnte bisher weder mit Cyclohexen noch mit sekundären Aminen abgefangen werden. Möglicherweise bildet das Nitren 113 nach $[1,2]$ -H-Verschiebung 2-Propan-imin, welches unter den Reaktionsbedingungen polymerisieren dürfte (s. Schema 14).

Vergleicht man das Reaktionsverhalten der aromatischen 1-Alkoxy-azimine (Fall a) mit dem der aliphatischen (Fall b), so findet in beiden Fällen eine Fragmentierung des N-Gerüsts statt. Während im Falle a die Fragmentierung im Sinne der Rückreaktion der Bildung des Azimins (Bruch der N(1),N(2)-Bindung) abläuft, so wird im Falle b die N(2),N(3)-Bindung gebrochen. Eine mögliche Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens

wäre die grössere thermodynamische Stabilität des entstehenden Carbamates 112 gegenüber dem (E)-Azoisopropan (81a) (Bindungsenergie einer C,N-Doppelbindung grösser als einer unkonjugierten N,N-Doppelbindung).

Schema 14: Mechanismus der thermischen Fragmentierung des Azimins 105a



3.3. Darstellung und Eigenschaften von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-triaziridinen

3.3.1. Vorbemerkungen

Triaziridine als kleinstmögliche Repräsentanten der noch unerschlossenen Stoffklasse gesättigter, nur aus Stickstoffatomen aufgebauter Ringsysteme sind, wie im Abschnitt 1.4.1. erwähnt wurde, schon einige Male in der Literatur aufgetaucht, aber noch nie als solche überzeugend charakterisiert worden. Einige Arbeiten [120] wurden später in dem Sinne korrigiert, dass es sich dort um cyclische Azimine handelte [2]. In anderen Fällen erlauben die spärlichen Angaben keine verlässliche Strukturzuordnung [121-122]. Ein Silberkomplex des Triaziridins (N_3H_3) in Zeolith A ist röntgenographisch beobachtet worden und ein daraus freigesetztes N_3H_3 massenspektroskopisch, d.h. nur kompositionell, charakterisiert worden [123]. Schliesslich überprüften wir in unserem Labor eine Verbindung, die als stabiles tris-(o-Nitrophenyl)-triaziridin beschrieben war [124], und stellten fest, dass es sich dabei um ein o-bis-[(o-Nitrophenyl)-azoxy]-benzol handelte [125].

Auch in der vorliegenden Arbeit wurden Triaziridine mehrmals als Strukturalternative in Betracht gezogen, nämlich für die Produkte der Nitrenaddition an Azoverbindungen (Abschnitt 1.2.4., 3.2.3.2., 3.2.4.2.), sowie für eine Interpretation der Stereoisomerisierung von Aziminen (Abschnitt 1.2.5.1.). In allen Fällen haben wir die Triaziridinstruktur ausschliessen können, allerdings ohne je ein solches zum Vergleich in Händen gehabt zu haben. Wir planten deshalb Versuche zur Darstellung von Triaziridinen, um deren Eigenschaften im Vergleich mit Aziminen zu kennen. Bei der Wahl der Darstellungsmethode schienen uns die photochemische Valenzisomerisierung eines entsprechenden Azimins zum Triaziridin am ehesten geeignet, nach-

dem auf diesem Weg sämtliche bisher erhaltenen Hetero-Dreiringe mit zwei oder mehr Heteroatomen dargestellt worden sind (s. Abschnitt 1.4.4.3.).

3.3.2. Bestrahlung von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin

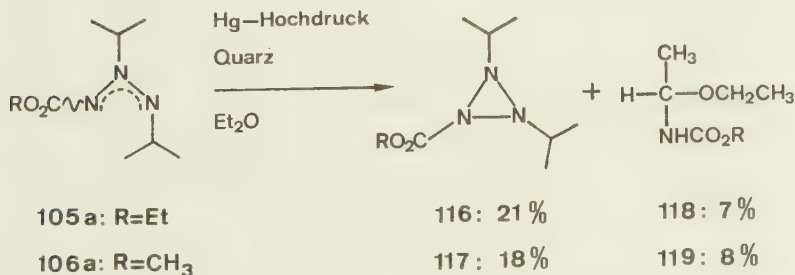
3.3.2.1. Reaktionsbedingungen

Für die photochemischen Untersuchungen wählten wir die (2Z)-1-Alkoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azine 105a und 106a, weil bekannterweise sperrige Substituenten kleine Ringe zu stabilisieren vermögen (s. Abschnitt 1.4.4.5.). Die Bestrahlung wurde mit einer Quecksilber-Hochdrucktauchlampe in Quarzgefäßen ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Diaethyläther. Eine 10^{-2} molare Lösung wurde jeweils während 30 Min. mit Argon gespült, anschliessend unter Kühlung auf 15° bestrahlt und der Verlauf der Reaktion ^1H -NMR.-spektroskopisch verfolgt. Nach dem Verschwinden der Eduktsignale verdampfte man das Lösungsmittel in der Kälte und trennte den Rückstand mittels präp. LPLC. Man erhielt insgesamt vier Fraktionen, wovon nur die erste und die letzte weiter gereinigt werden konnten. Beide Fraktionen lieferten nach Kurzwegdestillation ein farbloses Öl, aus Fraktion 1 zu 20 Gew.%, aus Fraktion 4 zu 8 Gew.% (s. Schema 15). Alle Operationen mit der Verbindung aus Fraktion 1 mussten schnell durchgeführt und das Produkt in der Kälte gelagert werden. Fraktion 2 lieferte nach der Kurzwegdestillation eine Verbindung zu ca. 15 Gew.% mit einem komplizierten ^1H -NMR.-Spektrum, bei Fraktion 3 betrug die Ausbeute nur ca. 3 Gew.%. Aus diesen Gründen wurden die beiden mittleren Fraktionen nicht weiter untersucht.

3.3.2.2. Die Reaktionsprodukte (s. Schema 15)

Bei der Verbindung aus Fraktion 1 zogen wir anhand der Verhältnisse der Protonen im ^1H -NMR.-Spektrum eine zum Azimin isomere Struktur in Betracht. Ein Feldionisations-Massenspektrum und eine Mikroanalyse zeigten in der Tat, dass es sich um ein Isomeres des Azimins 105a bzw. 106a handeln musste. In den folgenden Abschnitten bringen wir Strukturbeweise für eine Triaziridinstruktur 116 bzw. 117 für diese Produkte. Bei der Verbindung aus Fraktion 4 handelte es sich um das Insertionsprodukt des Alkoxycarbonyl-nitrens (49) in die α -C-H-Bindung des Diaethyläthers. Die entsprechenden Alkyl-[(1-aethoxy)-aethyl]-carbamate 118 bzw. 119 sind identisch mit den Produkten der Photolyse von Alkoxycarbonyl-aziden (58) in Diaethyläther. Offenbar spielt die Spaltung der N(1),N(2)-Bindung im Azimin 105a bzw. 106a bei der Photoreaktion nur eine kleine Rolle. Das Produkt der Thermolyse dieser Azimine, das durch Spaltung der N(2),N(3)-Bindung entstanden ist, konnte bei der Photoreaktion nicht nachgewiesen werden (s. Abschnitt 3.2.7.).

Schema 15: Isolierte Reaktionsprodukte und Ausbeuten bei der Photolyse von 105a bzw. 106a



3.3.3. Sicherung der Triaziridinstruktur

3.3.3.1. Konstitution

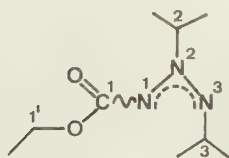
Für die Herleitung der Triaziridinstruktur des Produktes aus Fraktion 1 (Abschnitt 3.3.2.2.) beschränken wir uns auf die Verbindung 116, ausser in den Fällen, wo die Verbindung 117 eindeutig einfachere Spektren lieferte. Für eine Triaziridinstruktur des Produktes 116 sprechen folgende Argumente (s. Tabelle 12).

1. Die starke UV.-Absorption im Azimin 105a bei 285 nm ($\epsilon = 7300$) verschwindet im dazu isomeren 116 fast vollständig.
2. Während die Carbonyl-Absorption im Azimin 105a bei 1673 cm^{-1} erscheint, wird diese Bande im dazu Isomeren 116 nach 1750 cm^{-1} verschoben. Die normale Absorption von Carbamaten liegt mit $1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ zwischen diesen beiden Werten [117]. Das heisst, das nicht bindende Elektronenpaar an N(1) ist im Produkt 116 stärker als sonst bei Carbamaten lokalisiert. Beide Befunde zeigen deutlich, dass das ausgedehnte π -System im Azimin 105a bei der Reaktion zum Isomeren 116 verlorengeht.
3. Ein weiteres Argument für eine Triaziridinstruktur folgt aus dem ^1H -NMR.-Spektrum. Im Azimin 105a sitzen die beiden N(2)-C-H und N(3)-C-H-Atome an heterotopen Isopropylgruppen und erscheinen bei tiefem Feld bei 5,53 bzw. 4,42 ppm. Diese Protonen werden in 116 äquivalent und nach hohem Feld nach 2,12 ppm verschoben. Normale N-C-H-Protonen absorbieren bei 2,8 ppm (vgl. in 12). Eine ähnliche Hochfeldverschiebung für die N-C-H-Protonen findet man auch in anderen stickstoffhaltigen Dreiringen, z.B. im Diaziridin 121 und im Oxadiaziridin 122 [89].

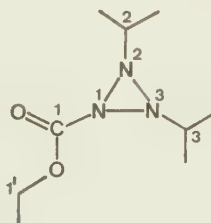
Tabelle 12: UV., IR. und ^1H -NMR.-Spektrum von 1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-triaziridin (116) im Vergleich mit dem Azimin 105a

	<u>105a</u>	<u>116</u>
UV. (Cyclohexan) nm/ε:		
	285/7300	283/300
IR. (Film) cm^{-1}	1673	1750
^1H -NMR. (90MHz, Raumtemperatur, CDCl_3)		
H-C(2)	5.53/sept (6), 1H	2.12/sept (6), 2H
H-C(3)	4.42/ " (6), 1H	
$\text{H}_2\text{-C}(1')$	4.13/q (7), 2H	$\left. \begin{array}{l} 4.30 \\ 4.24 \end{array} \right\} \text{AB-Teil von ABX}_3$
$\text{CH}_3\text{-C}(1')$	1.33/t (7), 3H	
$\text{CH}_3\text{-C}(2)$	1.46/d (6), 6H	1.3-1.1/Koaleszenz-Signal, 12H *)
$\text{CH}_3\text{-C}(3)$	1.22/d (6), 6H	

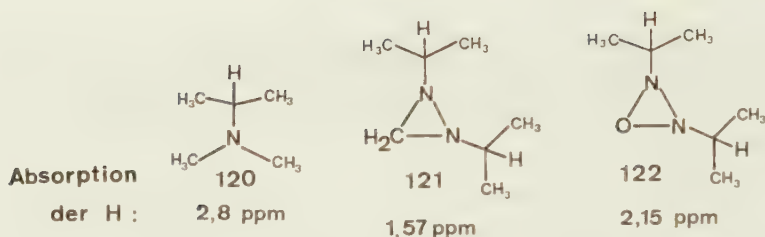
*) Das Triaziridin 117 zeigt zwei Dublette (6) bei 50° und vier Dublette (6) unterhalb -20° im selben Bereich.



105a

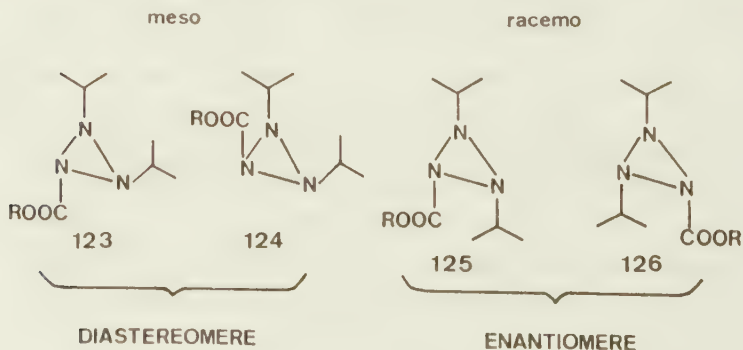


116



3.3.3.2. Stereochemische Eigenschaften von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-diisopropylazimin

Zum besseren Verständnis der ^1H -NMR.-spektroskopischen Eigenschaften des nun in seiner Konstitution gesicherten Triaziridins 116 bzw. 117 ist eine Betrachtung der stereochemischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Die Verbindung besitzt drei stereogene Zentren. Normalerweise ist ein Stickstoffatom mit drei verschiedenen Substituenten achiral wegen der relativ schnellen Inversion. Wie in Abschnitt 1.4.5.2. gezeigt wurde, wird diese Inversion in gewissen Fällen verlangsamt, und zwar umsomehr, je kleiner der Ring ist und je mehr Heteroatome der Ring enthält. Wenn diese Inversion langsamer als die ^1H -NMR.-Zeitskala wird, so können diejenigen drei Stereoisomeren, die sich zueinander wie Diastereomere verhalten, voneinander unterschieden werden, nämlich die beiden meso-Formen 123 und 124 und das racemo-Paar 125/126.



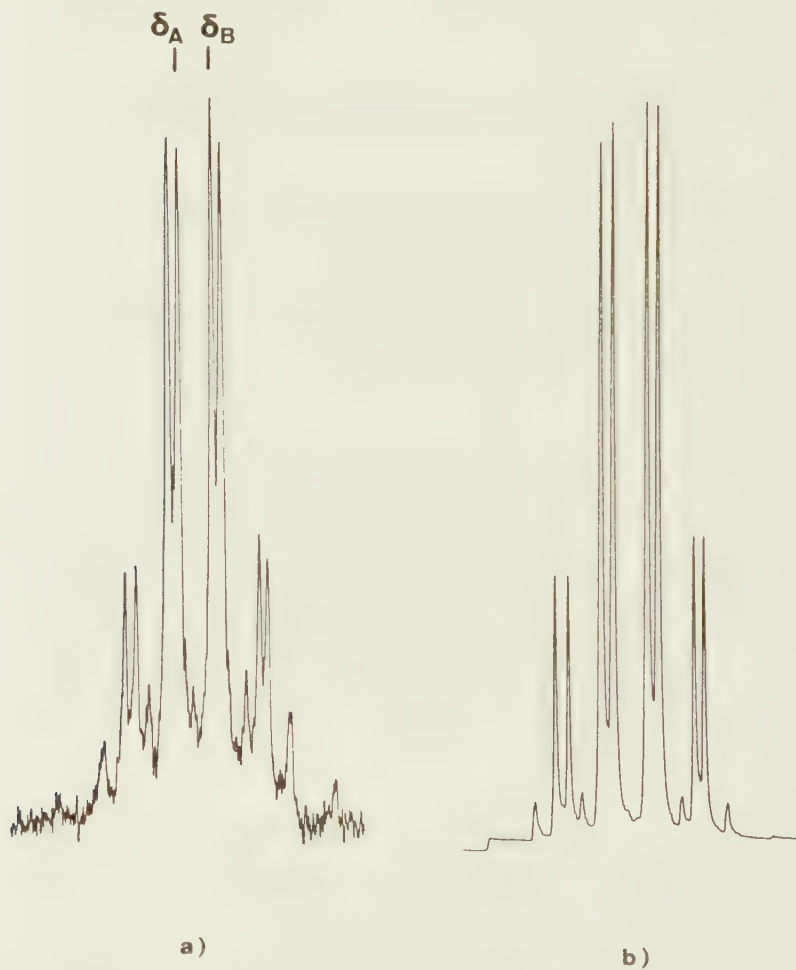
3.3.3.3. Konfiguration der Isopropylgruppen

Die nächste Frage lautete, ob es sich bei dem Triaziridin 116/117 um das meso- oder um das racemo-Stereoisomere 123/124 bzw. 125/126 handelte. Die Stereochemie an N(1) wurde vorerst nicht festgelegt (s. Abschnitt 3.3.3.4.). Wie eine Betrachtung des ^1H -NMR.-Spektrums des Triaziridins 117 zeigt (der Klarheit halber wird hier das ^1H -NMR.-Spektrum von 117 diskutiert, s. Exp. Teil), sind die Isopropylgruppen äquivalent. So zeigen die beiden N-C-H-Protonen (an N(2) und N(3)) nur ein Signal (ein Septett) bei 2,09 ppm und auch die CH_3 -Gruppen, die in jeder Isopropylgruppe diastereotop sind, zeigen nur zwei Signale (zwei Dublette) à je 6H bei 1,23 bzw. 1,17 ppm und sind damit paarweise äquivalent. Aufgrund dieser Äquivalenz kann die meso- und die racemo-Form 123/124 bzw. 125/126 nicht voneinander unterschieden werden

Betrachtet man hingegen das Signal der Methylenprotonen der Aethoxy-carbonylgruppe im ^1H -NMR.-Spektrum von 116, so ergibt eine Analyse 1. Ordnung ein ABX_3 -System (s. Schema 16) mit dem AB-Teil bei 4.30 bzw. 4.24 ppm. Die geminale Kopplung $^2\text{J}(\text{H}_\text{A}-\text{C}-\text{H}_\text{B})$ wurde zu $(-)\text{10,7 Hz}$ berechnet, die vicinalen Kopplungen $^3\text{J}(\text{H}_\text{A}-\text{C}-\text{CH}_3$ bzw. $\text{H}_\text{B}-\text{C}-\text{CH}_3)$ betragen $7,3 \pm 0,5 \text{ Hz}$. Das Spektrum wurde im Bereich der Methylenprotonen mit den obigen Parametern simuliert und lieferte ein Spektrum, das dem experimentellen Spektrum sehr ähnlich ist (s. Schema 16).

Damit sind H_A und H_B diastereotop. Diese Diastereotopie kann aber nur durch die racemo-Form induziert werden, weil nur diese ein Chiralitätselement aufweist, die meso-Form dürfte nur ein A_2X_3 -System zeigen. Die Verwendung einer $-\text{CH}_2-\text{R}$ -Gruppe als Sonde für die Chiralität im restlichen Molekül hat sich in vielen Fällen als nützlich erwiesen [126].

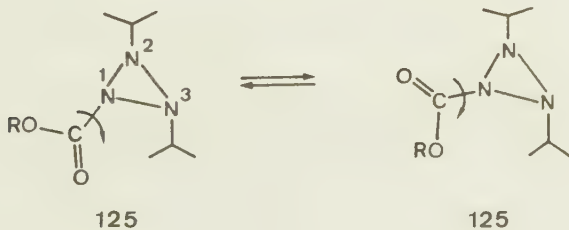
Schema 16: a) Experimentelles Spektrum und b) simuliertes
 ^1H -NMR.-Spektrum der Methylenprotonen von 1-Aethoxycarbonyl-
-2,3-diisopropyl-triaziridin (116)



3.3.3.4. Stereochemische Eigenschaften der Alkoxycarbonylgruppe

Aufgrund der beobachteten Äquivalenz der nunmehr als in trans-Lage etablierten Isopropylreste im ^1H -NMR.-Spektrum folgt für die Alkoxycarbonyl-Gruppe konische Symmetrie entlang der Winkelhalbierenden des $\text{N}(2) \text{N}(1) \text{N}(3)$ -Aussenwinkels. Als Ursache für diese Äquivalenz muss ein schneller dynamischer Prozess der Carboxylgruppe gegenüber der ^1H -NMR.-Zeitskala in Betracht gezogen werden, nämlich sowohl Rotation um die $\text{N}(1)\text{-C}$ -Bindung wie auch Inversion an $\text{N}(1)$ (s. Schema 17). Für eine relativ starke Pyramidalisierung am $\text{N}(1)$ spricht die fehlende Konjugation der Carbonylgruppe mit $\text{N}(1)$, wie durch die erwähnte Lage der Carbonylabsorption im IR.-Spektrum ersichtlich ist (s. Abschnitt 3.3.3.1.), was eine rasche Rotation um die $\text{N}(1)\text{-C}$ -Bindung ermöglicht. Die durch die beobachtete Äquivalenz der Isopropylgruppen oberhalb und unterhalb des Ringes verlangte schnelle Inversion am pyramidalen $\text{N}(1)$ ist wohl durch die im Uebergangszustand der Inversion vorhandene Konjugation der Carbonylgruppe mit $\text{N}(1)$ erklärbar.

Schema 17: Rotation um die $\text{N}(1)\text{-C}$ -Bindung und Inversion an $\text{N}(1)$



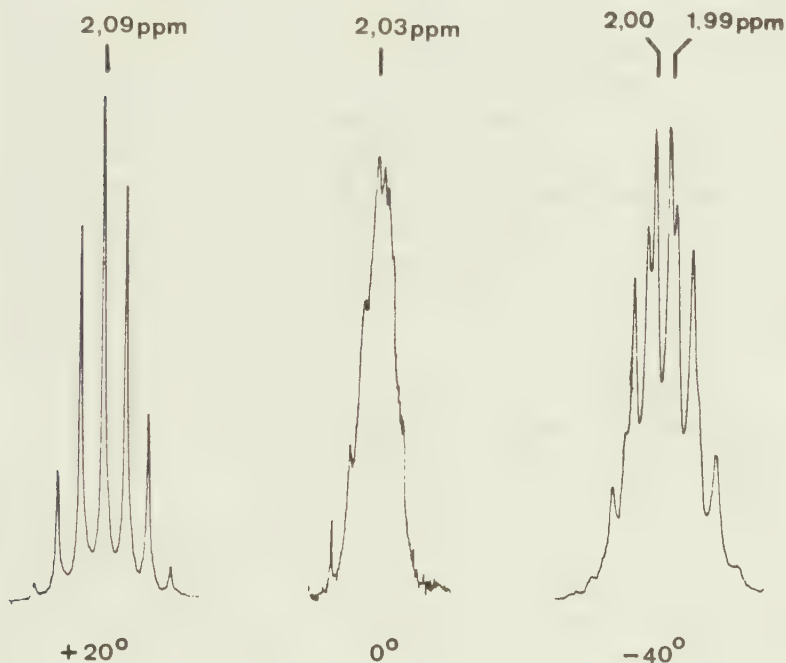
3.3.3.5. Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR.-Spektren

Wenn die eben erwähnten dynamischen Prozesse der Carbonylgruppe an N(1) langsamer als die ^1H -NMR.-Zeitskala werden, so sind die Isopropylgruppen auch im Spektrum nicht mehr äquivalent. Dies ist tatsächlich der Fall, wenn man das ^1H -NMR.-Spektrum von 117 bei tiefer Temperatur beobachtet (vgl. Tabelle 13 und Schema 18). Das Signal der N-C-H-Protonen, bei Raumtemperatur ein Septett δ 2 H bei 2,09 ppm, geht bei -40°C über in zwei ineinandergeschachtelte Septette δ je 1 H. Und auch die geminalen diastereotopen Methylgruppen, die bei 20° paarweise äquivalent sind, gehen bei -40° über in zwei heterotope Paare δ 2 diastereotopen CH_3 -Gruppen. Die bei 0° beobachtete Linienverbreiterung entspricht dem Koaleszenzpunkt (s. Schema 18).

Tabelle 13: Chemische Verschiebungen im ^1H -NMR.-Spektrum von 2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-triaziridin (117) bei $+20^\circ$: (90 MHz, CDCl_3) und -40° : (200 MHz, CD_2Cl_2)

	$+20^\circ$	-40°
H-C(2) { H-C(3) {	2,09/sept, 2H	{ 2,00/sept, 1H { 1,99/sept, 1H
CH ₃ -C(2) { CH ₃ -C(3) {	1,23/d, 2 x CH ₃ 1,17/d, 2 x CH ₃	{ 1,26/d, 1 x CH ₃ { 1,23/d, 1 x CH ₃ { 1,15/d, 1 x CH ₃ { 1,14/d, 1 x CH ₃

Schema 18: ^1H -NMR.-Spektrum des Triaziridins 117 im Bereich der N(2)- und N(3)-C-H-Atome bei $+20^\circ$, 0° und -40°



3.3.3.6. ^{13}C -NMR.-Spektrum und Konformation

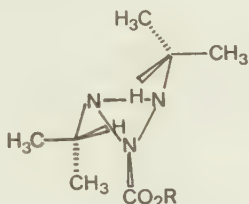
Auch das ^{13}C -NMR.-Spektrum des Triaziridins 116 zeigt die erwartete Temperaturabhängigkeit (s. Tabelle 14). Die Isopropylgruppen sind wiederum bei höherer Temperatur ($+50^\circ$) äquivalent. Die C-Atome C(2) und C(3) sind isochron, ebenso wie paarweise die jeweils diastereotopen Methyl-C-Atome an C(2) und C(3). Beim Abkühlen auf -13° erhöht sich die Anzahl der Signale wie

erwartet, wobei bei 19,14 ppm offenbar zwei Signale zufällig zusammenfallen. Im Gegensatz zum ^1H -NMR.-Spektrum des Triaziridins 116, wo die C(2)-H bzw. C(3)-H-Atome bei höherem Feld erscheinen (s. Abschnitt 3.3.3.1.) liegen die chemischen Verschiebungen von C(2) bzw. C(3) und der C(2)-Methyl- bzw. C(3)-Methyl-C-Atome im aus acyclischen Modellsubstanzen erwarteten Bereich und unterscheiden sich interessanterweise auch nicht wesentlich von den Werten im Azimin 105a. Offenbar erleiden diese C-Atome, im Gegensatz zu den erwähnten H-Atomen, keine Abschirmung durch Anisotropie der N-Atome. Wir ziehen deshalb eine bevorzugte Konformation der Isopropylgruppen in Betracht, wobei die H-Atome an C(2) und C(3) über bzw. unter den Ring, die CH_3 -Gruppen aber weg vom Ring angeordnet sind (s. Schema 19).

Tabelle 14: ^{13}C -Signale in ppm von 105a und 116 ($T = -13^\circ$, $T = 50^\circ$)

C	<u>105a</u>	<u>116</u> , (-13°C)	<u>116</u> , ($+50^\circ\text{C}$)
C(1)	160,25/s	161,16/s	162,0
C(1')	61,28/t	63,99/t	64,0
C(2')	14,59/q	14,24/q	14,2
C(2)	68,99/d	$\left\{ \begin{array}{l} 61,40/d \\ 60,31/d \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 60,8 \end{array} \right.$
C(3)	54,65/d		
C(2)-(CH ₃) ₂	$\left\{ \begin{array}{l} 22,81/q \\ 19,05/q \end{array} \right.$	21,72/q	$\left\{ \begin{array}{l} 20,4 \\ 18,8 \end{array} \right.$
C(3)-(CH ₃) ₂		$\left\{ \begin{array}{l} 19,48/q \\ 19,14/q \end{array} \right.$	

Schema 19: Bevorzugte Konformation von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-triaziridin 116/117



116/117

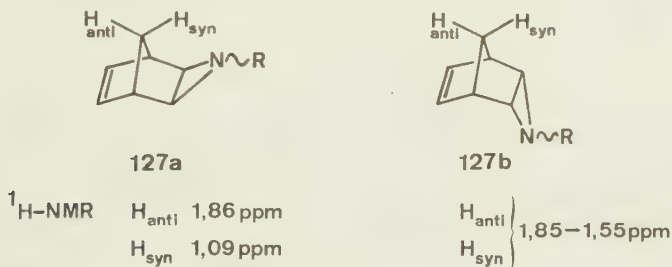
3.3.4. Darstellung eines cis-1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-triaziridins

Um die bisher genannten Argumente für die Konstitution und insbesondere für die Konfiguration zu prüfen, planten wir die Darstellung eines cis-Dialkyl-triaziridins. Als Edukt für die Photoreaktion wählten wir 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-azimin (107). Wir erhielten bei der Bestrahlung von 107 unter den in Abschnitt 3.3.2.1. beschriebenen Reaktionsbedingungen in 65% Ausbeute 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-triaziridin (128) als farbloses Öl (s. Tabelle 15).

Für die Triaziridinstruktur von 128 sprechen wiederum die schwache UV.-Absorption im Gegensatz zum Azimin 107 sowie die Carbonylbande im IR.-Spektrum, die mit 1758 cm^{-1} wiederum höher liegt als in normalen Urethanen. Die C_s -Symmetrie des Moleküls wird aus dem ^1H -NMR.-Spektrum ersichtlich (s. Tabelle 15). Die beiden C(1')- und C(3')-H-Atome sind wie erwartet isochron, erscheinen aber im Gegensatz zum trans-Triaziridin 116/

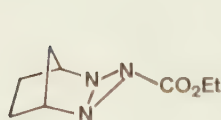
117 bei tieferem Feld bei 3,94 ppm. Zusätzlich zeigen die Methylen-H-Atome der Aethoxycarbonyl-Gruppe wie für eine C_s -Symmetrie in Abschnitt 3.3.3.3. vorausgesagt im 1H -NMR.-Spektrum nur ein A_2X_3 -System.

Auffallend ist hingegen ein Signal bei hohem Feld (0,80 ppm), das nach Integration einem Proton entspricht. Aufgrund der geminalen Kopplung dieses Signals (11 Hz) und der C_s -Symmetrie des Moleküls muss es sich um eines der beiden Protonen an C(2') handeln. Auch andere Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]-Systeme, die einen Hetero-Dreiring enthalten, zeigen jeweils eines der beiden Brückenprotonen bei höherem Feld, allerdings nur im exo-Stereoisomeren, z.B. in 127a [127], wo die Differenz zwischen H_{syn} und H_{anti} 0,77 ppm betrug, nicht aber im endo-Stereoisomeren 127b. Obwohl die Autoren auf eine syn/anti-Zuordnung verzichteten, dürfte es sich bei dem betreffenden Signal wie auch in unserem Falle um H_{syn} handeln, weil die magnetische Umgebung von H_{anti} im Gegensatz zu H_{syn} in beiden Verbindungen 107 und 128 ähnlich ist, sodass H_{syn} als Kandidat für die eine Hochfeldverschiebung eher in Frage kommt..

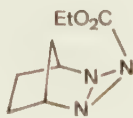


Im weiteren stellten wir uns die Frage, ob das gefundene Triaziridin 128 als exo- oder endo-Stereoisomeres vorliegt. Da wir nur eine der beiden möglichen Formen in Händen hatten, kann

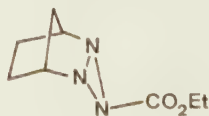
diese Frage nicht einfach durch einen Vergleich wie im Falle von 127a und b geklärt werden. Eine Betrachtung des ^{13}C -NMR.-Spektrums (s. Tabelle 15) zeigt, wie aufgrund der C_s -Symmetrie des Moleküls erwartet wurde, nur 6 Signale. Auffallend ist hingegen der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen von $\text{C}(2')$ in 107 und 128. Die beobachtete Hochfeldverschiebung dieses Signals um 17,4 ppm von 128 gegenüber 107 kann mit der Anisotropie des Triaziridinsystems erklärt werden. Prinzipiell sind vier Stereoisomere 128a-d möglich. Der erwähnte Anisotropieeffekt sollte sich vor allem in den beiden Stereoisomeren 128a und b mit exo-Stereochemie des Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-Systems bemerkbar machen. Ebenfalls vereinbar mit einer exo-Lage des Stickstoffdreiringes wäre die beobachtete Hochfeldverschiebung des einen $\text{C}(2')$ -H-Atoms im ^1H -NMR.-Spektrum. Wie eine Betrachtung anhand eines Modells zeigt, müsste die Aethoxycarbonylgruppe an N(1) aus sterischen Gründen bevorzugt die exo-Lage einnehmen. Diese Bevorzugung ist offenbar so gross, dass im ^1H -NMR.-Spektrum auch bei tiefer Temperatur nie ein zweites Invertomeres von 128 festgestellt werden konnte. Aufgrund dieser drei Argumente ordnen wir dem Molekül die Struktur 128a zu.



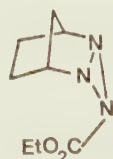
128a



128b



128c



128d

3.3.5. Mechanistische Aspekte der Photocyclisierung

Wie die Resultate der photochemischen Cyclisierung der 1-Alkoxy-2,3-diisopropyl-azimine 105a, 106a und 107 zu Triaziridinen 116, 117 und 128 zeigen, bleibt die relative Konfiguration der Alkylgruppen erhalten. Zudem resultierte bei der Cyclisierung des Azimins 107, wo die Alkylgruppen in Z-Anordnung fixiert sind, eine wesentlich bessere Ausbeute des Triaziridins 128 als bei der Bestrahlung von 105a/106a zu 116/117, nämlich 65% gegen 20%. Diese Betrachtungen sind in völliger Uebereinstimmung mit den Resultaten der Photocyclisierung zu Oxaziridinen und Diaziridinen (s. Abschnitt 1.4.4.3.). Während in diesen Fällen ein disrotatorischer Prozess bewiesen wurde, können wir im Falle der Triaziridinbildung keine Aussage zum Mechanismus machen, da die Anordnung der Alkoxycarbonylgruppe im Edukt unbekannt ist und im Produkt wegen der schnellen Inversion nicht festgelegt werden kann.

3.3.6. Berechnung der Inversionsbarriere von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-triaziridin

3.3.6.1. Vorbemerkungen

Für die Bestimmung von Inversionsbarrieren gibt es zwei Verfahren, nämlich die klassisch kinetische und die Koaleszenztemperatur-Methode. Die erstere wurde in Abschnitt 1.4.5.3. beschrieben und lässt sich dann anwenden, wenn die Inversion am Stickstoff mit einer Epimerisierung bzw. Racemisierung verläuft, die verfolgt werden kann. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung erhält man daraus die Aktivierungsparameter $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ aus zwei Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Liegen die beiden Invertomeren in gleichen Mengen vor, was dann der Fall ist, wenn die Inversion zu identischen oder enantiomeren Formen führt, so kann man die Koaleszenztemperaturmethode verwenden. Diese beruht auf einer Beziehung zwischen der Aufenthaltszeit der Protonen in zwei verschiedenen Positionen A und B und der Linienform des entsprechenden Kernresonanzsignals [126]. Eine einfache Näherungslösung für diese Beziehung ist die Gleichung

$$K_{\text{Koal}} = 2,22 \cdot (v_2 - v_1),$$

die für den Austausch zwischen zwei Positionen v_1 und v_2 gleicher Besetzung die Geschwindigkeitskonstante bei der Koaleszenztemperatur T_c liefert. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung kann die Energiebarriere $\Delta G^\ddagger$ abgeschätzt werden:

$$\Delta G^\ddagger = 4,57 T_c (9,97 + \log \frac{T_c}{\Delta v}) \text{ cal/Mol}$$

Die Nachteile dieser Methode sind:

- man erhält bei einer Koaleszenz nur $\Delta G^\ddagger$
- die Linienverbreiterung am Koaleszenzpunkt verunmöglicht eine genaue Bestimmung von Δv . Dieser Wert muss in der Nähe des Koaleszenzpunktes abgelesen werden, unter der Annahme, dass Δv in diesem Bereich temperaturunabhängig ist.
- die obige Näherungsformel ist nur dann gültig, wenn die beiden beobachteten Protonensorten im Bereich des langsamen Austausches nicht miteinander koppeln (in 117 z. B. die beiden Isopropylgruppen).

3.3.6.2. Berechnung und Diskussion

Die Energiebarriere für die Inversion der Alkoxycarbonylgruppe wurde nach der in 3.3.6.1. beschriebenen Gleichung anhand von drei Koaleszenzpunkten bestimmt. Die Koaleszenz der Isopropyl-C-H-Protonen von 117 (s. Abschnitt 3.3.3.5.) lieferte mit den Werten für $T_C = 273^\circ\text{K}$, $\Delta\nu = 2,6 \pm 0,5$ Hz eine Inversionsbarriere von 15 ± 1 kcal/Mol (63 ± 4 kJ/Mol). Eine Abschätzung anhand der Signale der Isopropyl-CH₃ Protonen, wobei nur Extremwerte abgelesen werden konnten, da die Zuordnung der 4 Signale im Bereich des langsamen Austausches nicht möglich ist, lieferte mit den Werten für $T_C = 294^\circ\text{K}$, $\Delta\nu = 4,5$ bzw. 16,7 Hz eine Inversionsbarriere von 15-16 kcal/Mol (61-65 kJ/Mol). Eine weitere Abschätzung mit Hilfe der Signale von C(2) und C(3) im ¹³C-NMR.-Spektrum von 116 ergab mit $T_C = 308^\circ\text{K}$, $\Delta\nu = 52\text{Hz}$ eine Inversionsbarriere von 15 ± 1 kcal/Mol (63 ± 4 kJ/Mol).

Dieser Wert von 15 ± 1 kcal/Mol (63 ± 4 kJ/Mol) muss unter Berücksichtigung der Nachteile der Koaleszenzmethode, insbesondere des zweiten Punktes in 3.3.6.1. betrachtet werden. Allerdings stehen keine Daten über die Inversionsbarriere von Alkoxygruppen an Heterodreiringen mit zwei oder drei Heteroatomen zur Verfügung. In Aziridinen beträgt der Wert etwa 7 kcal/Mol (29 kJ/Mol) [90]. Für die Inversion von Alkylgruppen ist bekannt, dass die Energiebarriere um 6-7 kcal/Mol erhöht wird beim Uebergang von Aziridinen zu Diaziridinen, relativ etwa 30-40%. Verwendet man diese Werte für eine Abschätzung der Barriere des Alkoxycarbonyl-triaziridins 116/117, so erhält man einen Wert von 12-14 kcal/Mol (49-57 kJ/Mol).

Bei dem beobachteten dynamischen Prozess dürfte es sich also um eine Inversion an N(1) handeln, und nicht um die Rotation um die N(1),C-Bindung. Diese sollte sehr schnell sein, wie die fehlende Konjugation der Carbonylgruppe mit N(1) im IR.-Spektrum vermuten lässt.

3.3.7. Thermische Ringöffnung von cis- und trans-1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-triaziridin

3.3.7.1. Produkte, Kinetik

Schon beim Stehenlassen bei Raumtemperatur zeigten sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Triaziridine 116, 117 und 128 eine Veränderung. Erhitzte man das Triaziridin 116 während 90 Min. in siedendem CHCl_3 , konnte man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch das Verschwinden des Triaziridins 116 unter gleichzeitiger Entstehung des Azimins 105a beobachten. Schliesslich isolierte man 41% Azimin 105a.



116: $\text{R}=\text{Et}$, $\text{R}'=\text{i-Pr}$, trans

105a: 2Z

117: $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{i-Pr}$, trans

106a: 2Z

128: $\text{R}=\text{Et}$, $\text{R}'=$ , cis

107: 2E

So liessen sich auch die Geschwindigkeitskonstanten dieser Ringöffnung für die Triaziridine 117 und 128 bei Raumtemperatur in CDCl_3 anhand der relativen Intensitäten der Methoxyprotonensignale von 117 und 106a bzw. der $\text{C}(1')$ und $\text{C}(3')$ -Protonensignale von 128 und 107 bestimmen. Innerhalb des erfassten Umsatzes war der Logarithmus der Abnahme der Ausgangsverbindung jeweils in guter Näherung linear von der Zeit abhängig. Daraus folgt eine unimolekulare Reaktion für die Ringöffnung. Die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von 117 zu 106a ist etwa gleich gross ($2,3 \pm 0,1 \times 10^{-6}$) wie diejenige von 128 zu 107 ($2,1 \pm 0,1 \times 10^{-6}$). Triaziridin 128 lieferte unter diesen Bedingungen ^1H -NMR.-spektroskopisch reines 107, während das ^1H -NMR.-Spektrum der Reaktionslösung aus 117 neben 106a noch mindestens ein Nebenprodukt zeigte, das jedoch nicht isoliert wurde. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde anhand der Arrheniusgleichung die Aktivierungsenergie der Ringöffnung in Benzol berechnet. Man erhielt in guter Näherung eine Gerade und errechnete eine Aktivierungsenergie von $24 \pm 1 \text{ kcal/Mol}$ (100 kJ/Mol).

3.3.7.2. Diskussion und Mechanismus

Die Stabilität des Azimins gegenüber dem Triaziridin gilt allgemein für 1,3-dipolare Systeme mit mehreren Heteroatomen (s. Abschnitt 1.4.4.3.). Bemerkenswert ist die ausschliessliche Spaltung an der $\text{N}(1), \text{N}(2)$ bzw. $\text{N}(3)$ -Bindung zum 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-azimin (92, $\text{R}' = \text{Alkyl}$) im Vergleich zur prinzipiell auch möglichen Spaltung an der $\text{N}(2), \text{N}(3)$ -Bindung zu einem konstitutionssymmetrischen 2-Alkoxycarbonyl-1,3-dialkyl-azimin (109, $\text{R}' = \text{Alkyl}$). Diese Bevorzugung könnte damit erklärt werden, dass im Falle einer $\text{N}(2), \text{N}(3)$ -Bindungsspaltung ein kreuzkonjugiertes System 109 entstehen müsste, während das

tatsächlich entstehende Azimin 92 durchgehend konjugiert ist. Auch im Falle der Cycloreversion von Oxaziridinen und Oxadiaziridinen entsteht jeweils ein offenkettiges Valenzisomeres mit einer einheitlichen Konstitution.

Bemerkenswert ist die mit etwa gleicher Geschwindigkeit erfolgende Ringöffnung der Triaziridine 117 und 128, trotz unterschiedlicher relativer Konfiguration an N(2) und N(3). Dieser Befund könnte dann erklärt werden, wenn die Cycloreversion beider Triaziridine über einen ähnlichen Uebergangszustand abläuft. Wie ein Vergleich der Triaziridine 116/117 mit den entstehenden Aziminen 105a/106a zeigt, bleibt die relative Lage der Alkylgruppen erhalten, nämlich trans bzw. E. Ob es sich bei den Aziminen 105a/106a allerdings um das kinetisch kontrollierte Produkt handelt oder ob die Cycloreversion zuerst zum (2E)-Azimin 105b/106b und nachträglich via Stereoisomerisierung zum stabileren (2Z)-Azimin 105a/106a führt, konnte nicht geklärt werden, da diese Stereoisomerisierung wahrscheinlich schneller wäre als die Cycloreversion des Triaziridins. Aus diesem Grunde verzichten wir wie bei der Bildung des Triaziridins (s. Abschnitt 3.3.5.) auf eine Aussage über den disrotatorischen oder konrotatorischen Mechanismus der Cycloreversion.

4. Experimentelles

4.1. Allgemeines

Im folgenden werden die Methoden, Abkürzungen und Reinheitskriterien genannt, die bei der Beschreibung der Experimente verwendet werden.

4.1.1. Chromatographiemethoden

4.1.1.1. Analytische Dünnschichtchromatographie (anal. DC.)

Stationäre Phasen: Fertigfolien der Firma Marcherey-Nagel & Co.

- a) Kieselgel (Polygram Sil NH-R/UV 254, Schichtdicke 0,2 mm).
- b) Aluminiumoxid (Polygram Alox N/UV 254, Schichtdicke 0,2 mm)

Erkennungsmethoden: UV.-Lampe ($\lambda = 254$ bzw. 350 nm Wellenlänge) oder Entwicklung mit Joddampf bzw. Schlittlerreagens/110⁰

Beschreibung: anal. DC.

4.1.1.2. Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.)

Stationäre Phasen: Fertigplatten 20 cm x 20 cm der Firma Merck.

- a) Kieselgel 60 F, 254, Schichtdicke 2 mm
- b) Aluminiumoxid T, Schichtdicke 1,5 mm.

Erkennungsmethoden: vgl. 4.1.1.1.

Beschreibung: präp. DC. (Stationäre Phase, Laufmittel)

4.1.1.3. Säulenchromatographie (SC.)

Trägermaterial: Kieselgel 60 der Firma Merck (Korngrösse
0,05-0,20 mm)

Beschreibung: SC. (SiO_2 , Laufmittel).

4.1.1.4. Präparative Niederdruck-Flüssigchromatographie (präp. LPLC.)

Gerät: "LOBAR"-Fertigsäule der Firma Merck gekoppelt mit einer
Ismatec-Pumpe und Differentialrefraktometer Waters R401.

Trägermaterial: Kieselgel LiChroprep Si60 (Korngrösse 40-63 μm)
in "LOBAR"-Fertigsäule der Firma Merck

Beschreibung: präp. LPLC. (Laufmittel, Fluss)

4.1.1.5. Analytische Gaschromatographie (anal. GC.)

Gerät: Carlo Erba GI 2000, mit Flammenionisationsdetektor.
Integrator: Varian 480

Kolonnen: Kapillarkolonnen nach Grob [128]

-A: OV-1, 23 m x 0,27 mm, Kolonnentemperatur 20°

-B: SE-52, 15 m x 0,3 mm, Kolonnentemperatur 100°

Trägergas: Wasserstoff, 0,3 atü

Beschreibung: anal. GC.-A bzw.-B

Anteile einzelner Substanzen in Gemischen wurden ohne Eichung direkt aus den Pikintegralen berechnet und in % angegeben.

4.1.2. Reinheitskriterien

4.1.2.1. Schmelzpunkte (Smp.)

Gerät: Mettler FP5+FP52

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und auf ganze °C gerundet.

4.1.3. Spektroskopische Daten

4.1.3.1. Ultraviolettpektren (UV.)

Gerät: Beckmann Acta III, Perkin Elmer 555

Beschreibung: UV. (Lösungsmittel): Wellenlänge der Maxima in nm/molare Extinktions ϵ , evtl. Schulter (Sch.).

4.1.3.2. Infrarotspektren (IR.)

Gerät: Perkin-Elmer 21.

Beschreibung: IR. (Medium): Wellenzahl in cm^{-1} und Intensität (Interpretation).

Abkürzungen: s = stark, m = mittel, w = schwach.

4.1.3.3. Protonenresonanzspektren (^1H -NMR.)

Geräte: Varian EM-360, Varian HA-100, Varian EM-390, Varian XL-200

Beschreibung: ^1H -NMR. (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte in ppm / Multiplizität (Kopplungskonstante(n) in Hz), aus dem Integral abgeleitete Protonenzahl (Interpretation).

Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett,
q = Quartett, m = Multiplett, sept = Septett

Standard: Tetramethylsilan intern ($\delta = 0$ ppm).

4.1.3.4. ^{13}C -Resonanzspektren (^{13}C -NMR.)

Geräte: Varian XL-100, Varian XL-200

Beschreibung: ^{13}C -NMR. (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte in ppm / Multiplizität, aus der Signalhöhe abgeleitete Kohlenstoffzahl (Interpretation).

Abkürzungen: vgl. ^1H -NMR.

Standard: Tetramethylsilan intern ($\delta = 0$ ppm)

4.1.3.5. Massenspektren (MS.)

Geräte: Varian MAT 711 und CEC 21-110B

Beschreibung: MS.: Masse des Ions in m/e-Einheiten/Intensität
in % des Basispiks (Interpretation).

Pike mit einer Intensität unter 10% werden nur dann angegeben,
wenn sie plausibel interpretierbar sind.

4.1.4. Abkürzungen

Zusätzlich zu den oben beschriebenen und den allgemein ge-
bräuchlichen Abkürzungen werden verwendet:

Ber. = Berechnet

Gef. = Gefunden

HV. = Hochvakuum (ca. 0,1-0,01 Torr)

RT. = Raumtemperatur

proz. = prozentig

Für Reagenzien und Lösungsmittel können anstelle der Namen
Summenformeln verwendet werden.

4.1.5. Lösungsmittel

CH_2Cl_2 und Aether wurden in der Qualität puriss p.a. einge-
setzt, die Lösungsmittel der Qualität purum wurden einmal
destilliert.

4.1.6. Serviceleistungen

Elementaranalysen und IR.-Spektren stammen aus dem Mikrolabor (Leitung: H. Frohofer), die ^1H -NMR.- und ^{13}C -NMR.-Spektren aus der Kernresonanzabteilung (Leitung: Prof. W. von Philipsborn) und die Massenspektren aus dem Laboratorium für Massenspektrometrie (Leitung: Prof. M. Hesse) der chemischen Institute der Universität Zürich. Feldionisationsspektren (F.I.) wurden bei der Firma Sandoz in Basel gemessen.

4.2. Bleitetraacetatoxydation von N-Aminophthalimid in Gegenwart von Azoverbindungen. - Allgemeine Arbeitsvorschrift.

Eine auf -20° gekühlte Suspension von 1 Mol-äquiv. N-Aminophthalimid (22), 1 Mol-äquiv. Azoverbindung 24/25 und 5 Mol-äquiv. wasserfreiem K_2CO_3 in CH_2Cl_2 (Konzentration s. bei den einzelnen Ansätzen) wurde im Verlauf von etwa 20 Min. unter Rühren mit 1 Mol-äquiv. einer 0,2 M-Lösung von kommerziellem Bleitetraacetat (10-15% Essigsäure enthaltend) in CH_2Cl_2 versetzt. Nach 3 Std. filtrierte man die Suspension durch 5-10 g Kieselgel (ausser im Exper. 4.2.3.), wusch mit CH_2Cl_2 nach und dampfte das Filtrat zur Trockene ein. Die Trennung des Gemisches im Rückstand erfolgte, wenn nötig, durch Chromatographie wie im Einzelnen in den folgenden Abschnitten beschrieben.

4.2.1 Aus der Umsetzung mit 480 mg (5 mmol) 2,3-Diazabicyclo-[2.2.1] hept-2-en (79) [129] in 50 ml CH_2Cl_2 resultierten nach Filtration über 5 g Kieselgel 1,148 g (90%) DC.-reines 2,3-(cis-1,3-Cyclopentyl)-1-phthalimido-azimin (80), Smp. $166-173^{\circ}$ (Zers.), nach Umkristallisation aus Hexan/ $CHCl_3$ gelbe Prismen, Smp. $175-177^{\circ}$ (Zers.). - UV. (C_2H_5OH): 271/11300; 240/15500 (Sch.); 233/17700 (Sch.); 218/30800. - IR. (KBr): 3010w; 2950w; 1786m; 1720s und 1705s (Imid-CO); 1613w; 1467m; 1448s; 1440m; 1357m; 1322w; 1290w; 1249w; 1175w; 1127m; 1087w. - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): 8,0-7,5/sym.m, 4H (arom. H); 5,07/br.s., 1H (H-C-N(2)); 4,48/br.s., 1H (H-C-N(3)); 2,3-1,5/m, 6H. - MS. 256/7 (M); 228/2 (M - N_2); 199/19; 173/27; 147/6; 132/6; 104/100 (C_7H_4O); 76/37; 50/14; 28/15.

$C_{13}H_{12}N_4O_2$ (256,27) Ber. C 60,93 H 4,72 N 21,86%
Gef. C 61,05 H 4,46 N 21,77%

4.2.2. Aus der Umsetzung mit 342 mg (3 mmol) E-Azoisopropan (81a) [89] [100] (nach anal. GC-A. 99proz. rein) resultierten nach Filtration über 5 g Kieselgel und Einengen des Filtrates bei 20°/11 Torr zur Trockene 400 mg gelbes Pulver, bestehend nach anal. DC. (Kieselgel, CH_2Cl_2 , UV.) aus 82a ($R_f = 0,60$) und 55 ($R_f = 0,21$, vgl. [9]). Anschliessende präp. DC. (Kieselgel, Toluol/Essigester 8:2) ergab aus einer Bande bei $R_f = 0,50$ 250 mg (30%) (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82a), Smp. 143-145° (Zers.), nach Umkristallisation aus Aethanol gelbe Nadeln, Smp. 144-145° (Zers.). - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 261/14700 (Sch.); 244/17700 (Sch.); 238/18700 (Sch.); 221/27000. - IR. (KBr): 2980m; 2940m; 1788m; 1738s und 1703s (Imid-CO); 1483s; 1475s; 1455m; 1388m; 1380m; 1365m; 1356m; 1352m; 1330m; 1238m; 1197w; 1184m; 1173w; 1114m; 1105m; 1086m; 1038m; 1010m. - ^1H -NMR. (100 MHz, CDCl_3): 8,1-7,6/sym.m, 4H (arom. H); 4,75/septett, $J = 7$, 1H (H-C-N(2)); 4,41/septett, $J = 7$, 1H (H-C-N(3)); 1,40/d, $J = 7$, 6H und 1,32/d, $J = 7$, 6H ($(\text{CH}_3)_2\text{C-N}(2)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{C-N}(3)$). - MS.: 274/5 (M); 232/2 (M - N_2); 189/5; 162/5; 148/6; 132/11; 113/7; 104/100 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$); 76/23; 50/39; 28/43.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (274,33) Ber. C 61,30 H 6,61 N 20,42%
Gef. C 61,59 H 6,61 N 20,62%

Das ^1H -NMR.-Spektrum des Reaktionsgemisches in CDCl_3 zeigte nach Trocknen bei 20°/0,01 Torr vor der Filtration über Kieselgel im Bereich der α -Protonen von N-Isopropylverbindungen nur die Signale von (1E,2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82a).

4.2.3. Aus der Umsetzung mit 1,73 g (15 mmol) (Z)-Azoisopropan (81b) [89] (nach anal. GC.-A 99proz. rein) in 120 ml CH_2Cl_2 resultierten nach Filtration durch 10 g K_2CO_3 3,80 g (91%) ^1H -NMR.-spektroskopisch reines (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82b), Smp. 118-122° (Zers. bzw. Umwandlung in 82a und danach Smp. 142-143° (Zers.)). Umkristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 bei 5° lieferte gelbe Prismen mit gleichem Schmelzverhalten. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 278/8900; 242/14500 (Sch.); 234/17800 (Sch.); 218/30200. - IR. (KBr): 2980m; 2930m; 1782m und 1725s (Imid-CO); 1477s; 1468m; 1452m; 1373m; 1360m; 1348m; 1325m; 1232m; 1180m; 1169w; 1126m; 1110m; 1082m; 1032m; 1005w. ^1H -NMR. (60 MHz, CDCl_3): 8,0-7,5/sym.m, 4H (arom. H); 4,73/septett, J = 7, 1H (H-C-N(2)); 3,85/septett, J = 7, 1H (H-C-N(3)); 1,71/d, J = 7, 6H und 1,08/d, J = 7, 6H ($(\text{CH}_3)_2\text{-N}(2)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{-N}(3)$). - MS.: 274/1 (M); 189/8; 162/9; 148/10; 147/7; 132/11; 105/14; 104/100 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$); 76/31; 49/11.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$	(274,33)	Ber. C 61,30	H 6,61	N 20,42%
		Gef. C 61,18	H 6,40	N 20,67%

Filtration des Reaktionsgemisches über 25 g Kieselgel (statt K_2CO_3) lieferte unter sonst gleichen Bedingungen 88% ^1H -NMR.-spektroskopisch reines (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82a).

4.3. Eigenschaften von 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimin

4.3.1. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung von (2E)- in (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82b → 82a)

4.3.1.1. Nach Filtration einer Lösung von 60 mg (0,2 mmol) 82b in 50 ml CH_2Cl_2 durch 1 g SiO_2 bestand das Produkt ausschliess-

lich aus $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopisch reinem 82a.

4.3.1.2. Beim Umsetzen einer Lösung von 60 mg (0,2 mmol) 82b in 1 ml CDCl_3 mit 12 mg (0,1 mmol) Trifluoressigsäure wurde die Reaktion $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopisch anhand der Isopropyl- CH_3 -Signale verfolgt. Die Intensitätsabnahme dieses Signals entsprach dem Anwachsen der Isopropyl- CH_3 -Signale von 82a. Nach 3 Std. betrug das Verhältnis 82a:82b = 95:5; andere Signale wurden nicht beobachtet.

4.3.1.3. Das Produkt der Behandlung einer Lösung von 60 mg (0,2 mmol) 82b in 1 ml CDCl_3 mit 15 mg (0,1 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid während 1 Std. bestand ausschliesslich aus $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopisch reinem 82a.

4.3.1.4. Bei einem Versuch zur Umsetzung von 60 mg (0,2 mmol) 82b mit 30 mg (0,2 mmol) Methyljodid in 1 ml CDCl_3 wurde nach 1½ Std. keine Veränderung im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum beobachtet.

4.3.1.5. Nach der Behandlung von 60 mg (0,2 mmol) 82b in 1 ml CDCl_3 mit 40 mg (0,2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat während 10 Min. bestand das Produkt ausschliesslich aus $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopisch reinem 82a.

4.3.2. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung von (2Z)- bzw. (2E)-2,3-Di-p-tolyl-1-phthalimido-azimin (26 bzw. 27,
 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$)

Umsetzung von 42 mg (0,2 mmol) $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopisch reinem 26 bzw. 27 in 1 ml C_6D_6 mit 2 mg CF_3COOH lieferte in beiden Fällen nach 10 Min. im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum ein 46:54 Gemisch von 26 und 27. Ausgehend von $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopisch 65% reinem

26 bzw. 85% reinem 27 in 1 ml CDCl_3 (statt C_6D_6) unter sonst gleichen Bedingungen erhielt man in beiden Fällen nach 10 Min. im ^1H -NMR.-Spektrum ein 48:52 Gemisch von 26 und 27.

4.3.3. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung von (2Z)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (44) in das (2E)-Isomere

45. - Umsetzung von 28 mg (0,13 mmol) 44 in 0,5 ml CDCl_3 mit 1 Tropfen CF_3COOH lieferte nach 30 Min. ein 93:7-Gemisch aus 44 und 45, gemäss dem Intensitätsverhältnis der ^1H -NMR.-Signale (90 MHz) bei 3,91/q, 3H, und 3,49/q, 3H, beide $J = 1$ (2 x CH_3 von 44) bzw. 4,01/s, 3H, und 3,34/s, 3H (2 x CH_3 von 45).

4.3.4. Thermolysen

4.3.4.1. Eine Lösung von 30 mg (0,1 mmol) (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82a) in 0,5 ml CDCl_3 wurde im NMR.-Röhrchen auf $65 \pm 2^\circ$ erhitzt. Die Reaktion liess sich anhand der Isopropyl- CH_3 -Signale ^1H -NMR.-spektroskopisch verfolgen. Die Intensitätsabnahme der Signale von 82a entsprachen dem Anwachsen des Isopropyl- CH_3 -Signals von N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$). Andere Signale ausser denjenigen von 82a und 46 ($\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$) wurden nicht beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von 82a in 46 ($\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$) wurde anhand von 7 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung zu $1,81 \pm 0,10 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ ermittelt.

4.3.4.2. Eine Lösung von 30 mg (0,1 mmol) (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82b) in je 0,5 ml C_6D_6 , CDCl_3 bzw. CD_3CN wurde im NMR.-Röhrchen auf $65 \pm 2^\circ$ erhitzt und die Reaktion anhand der Isopropyl- CH_3 -Signale ^1H -NMR.-spektroskopisch verfolgt. Die Intensitätsabnahme dieser Signale von 82b ent-

sprach in allen drei Lösungen dem Anwachsen der Isopropyl-CH₃-Signale von (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82a) und von N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, R = iso-C₃H₇). Andere Signale ausser denjenigen von 82b, 82a und 46 (R = iso-C₃H₇) wurden nicht beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 82b in 82a und für die Umwandlung von 82b in 46 wurden anhand von 7 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung bestimmt. Für 82b → 82a: $1,06^{+0,04} \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (C₆D₆), $1,01^{+0,04} \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (CDCl₃) und $0,56^{+0,03} \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (CD₃CN); für 82b → 46: $0,29^{+0,01} \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (C₆D₆), $0,62^{+0,03} \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (CDCl₃) und $0,39^{+0,02} \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (CD₃CN).

4.3.4.3. Eine Lösung von 25 mg 2,3-(cis-1,3-Cyclopentylen)-1-phthalimido-azimin (80) in 0,5 ml C₆D₆ wurde im NMR.-Röhrchen auf 65^{+2}° erhitzt und die Reaktion anhand der Methin-Signale ¹H-NMR.-spektroskopisch verfolgt. Nach 5 Tagen konnten nur die Signale der Ausgangsverbindung 80 beobachtet werden.

Anschliessend erhitzte man 128 mg (0,5 mmol) 80 in 10 ml p-Xylol unter Rückfluss während 40 Std. Mittels anal. DC. (SiO₂, CH₂Cl₂/Essigester 7/3) beobachtete man das Entstehen eines neuen Fleckens mit R_f = 0,1. Präp. DC. (SiO₂, CH₂Cl₂/Essigester 6/4) lieferte 100 mg (88%) N,N'-(cis-1,3-Cyclopentylen)-N,N'-phthaloylhydrazin (88), Smp. 181-185^o, nach Sublimation bei 170^o/0,05 Torr, Smp. 184-186^o. - UV. (EtOH): 215/27800; 232/10300; 237/10400; 308/5500. - IR. (KBr): 2950m; 1627s (Phthaloylhydrazin); 1602m; 1477m; 1451w; 1428w; 1392s; 1318w; 1310w; 1300w; 1217m; 1202w; 1175m; 1140w; 1107m; 1098m; 1026m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,30 und 7,76/AA'MM'-System

tem ($J_{AM} + J_{AM'} = 9,5$), 4H (Phthal-H); 5,40/br.s, 2H (H-C-N); 2,4-1,7/m, 6H. - MS.: 228/100 (M), 199/82; 173/61; 104/54 (C_7H_4O); 76/20.

$C_{13}H_{12}N_2O_2$ (228,25) Ber. C 68,41 H 5,30 N 12,27%

Gef. C 68,32 H 5,55 N 12,51%

4.3.5. Hydrierung von N,N'-(cis-Cyclopent-2-en-1,4-diyl)-N,N'-phthaloylhydrazin (89). - 1,00 g (4,4 mmol) 89 [106]

in 100 ml Dioxan wurde während 2 Std. im Parr-Apparat unter einer Atmosphäre von 60 psi Wasserstoff über 100 mg Palladium auf Aktivkohle hydriert. Nach Filtration, Einengen des Filtrates zur Trockene und Kristallisation des Rückstandes aus Essigester erhielt man 678 mg (67%) N,N'-(cis-1,3-Cyclopentylen)-N,N'-phthaloylhydrazin (88), Smp. 185-186°. Dieses Präparat war nach IR.- und 1H -NMR.-Spektrum sowie nach dem Misch-Smp. von 185° identisch mit dem in Exper. 4.3.4.3. beschriebenen 88.

4.3.6. Photolysen von (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azin (82a)

4.3.6.1. Man bestrahlte eine mit Argon gespülte Lösung von 548 mg (2 mmol) 82a in 360 ml CH_2Cl_2 während 9 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) durch einen Pyrexfilter. Der Fortgang der Reaktion wurde durch 1H -NMR. ($CDCl_3$, 60 MHz) an etwa alle 60 Min. entnommenen und eingedampften Proben verfolgt, die anschliessend an die 1H -NMR.-Messung wieder in CH_2Cl_2 gelöst und mit dem Reaktionsgemisch vereinigt wurden.

Nach 4 Std. zeigten sich ca. 10% (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (82b) (vgl. Exper. 4.2.3.). Nach 9 Std. waren im Bereich der ^1H -NMR.-Methylsignale nur noch diejenigen von N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, R = iso-C₃H₇) zu erkennen. Das nach Eindampfen des gesamten Reaktionsgemisches zur Trockene erhaltene Rohprodukt (400 mg) wurde an 30 g Kieselgel in CH₂Cl₂ chromatographiert, wobei zunächst mit 250 ml CH₂Cl₂ und dann mit 700 ml CH₂Cl₂/Essigester 19:1 eluiert wurde. Von 50 Fraktionen à 15 ml enthielten: a) Fraktionen 17-24 35 mg (12%) N-Phthalimido-phthalimid (57), Smp. 308-310° (direkter Vergleich mit authentischem 57, bereitet nach [130]); b) Fraktionen 29-32 87 mg farblores Pulver, bestehend nach ^1H -NMR. und IR. aus einem Gemisch von Phthalimid (55) und N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, R = iso-C₃H₇). Umkristallisation aus C₂H₅OH lieferte 12 mg (4%) 55 (Smp.- und IR.-Vergleich). Aus dem Rückstand der zur Trockene eingedampften Mutterlauge erhielt man nach 2maliger Kristallisation aus Hexan/CHCl₃ 60 mg (13%) 46 (R = iso-C₃H₇), Smp. 100-103°, nach Sublimation bei 100-120°/0,03 Torr Smp. 101-103°. - UV. (EtOH): 218/31200, 235/10400 (Sch.); 239/10800, 297/3300. - IR. (KBr): 2980m; 2935m; 1652s (Phthaloyl-hydrazin); 1603m; 1465m; 1419m; 1383m; 1366w; 1335s; 1315s; 1258m; 1180w; 1171m; 1106m; 1083w; 1030w. - ^1H -NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,20 und 7,73/AA'MM'-System ($J_{\text{AM}} + J_{\text{AM}}' = 9,5$), 4H (Phthal-H); 4,10/septett, J = 7, 2H (H-C-N); 1,58/d, J = 7, 12H ((CH₃)₂-C-N). - MS.: 246/44 (M); 203/33; 189/55 (M - C₃H₇N); 162/100 (C₈H₆N₂O₂); 130/34; 104/32 (C₇H₄O); 76/20.

C₁₄H₁₈N₂O₂ (246,31) Ber. C 68,27 H 7,37 N 11,37%
Gef. C 68,44 H 7,59 N 11,22%

c) Fraktionen 33-36 46 mg (16%) 55, insgesamt 58 mg (20%)
Phthalimid (55).

4.3.6.2. Eine mit Argon gespülte Lösung von 548 mg (2 mmol) 82a in 360 ml Acetonitril wurde während 6 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) im Quarzgefäß bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Exper. 4.3.6.1. Man erhielt aus Fraktionen 12-17 45 mg (15%) N-Phthalimido-phthalimid (57), Smp. 306-308° (Vergleich mit authentischem 57 [130]). Fraktionen 26-29 enthielten 111 mg farbloses Pulver, nach ¹H-NMR. und IR. ein Gemisch von Phthalimid (55) und N,N'-Diisopropyl-phthaloylhydrazin (46, R = iso-C₃H₇). Fraktionierte Kristallisation wie in Exper. 4.3.6.1. lieferte 20 mg (7%) 55 und 69 mg (14%) 46 (R = iso-C₃H₇). Fraktionen 31-39 enthielten noch 37 mg (13%) 55, insgesamt also 57 mg (19%) von 55.

4.3.6.3. Eine mit Argon gespülte Lösung von 548 mg (2 mmol) 82a in 360 ml Acetonitril wurde während 6 Std. in Gegenwart von 1,64 g (20 mmol) Cyclohexen mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) im Quarzgefäß bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Exper. 4.3.6.1. Man erhielt aus Fraktionen 24-43 215 mg (44%) 7-Phthalimido-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (90), Smp. 135-136°, nach [109] 137°, IR.-Vergleich mit authentischem 90, [43]; aus Fraktionen 44-50 111 mg gelbes Pulver, bestehend aus anal. DC. und ¹H-NMR. aus einem Gemisch von 90 und N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, R = iso-C₃H₇). Präp. SC. (SiO₂, CH₂Cl₂/Essigester 19:1) lieferte 39 mg (8%) 90 (insgesamt also 254 mg (52%) 90) und 52 mg (11%) 46 (R = iso-C₃H₇), Smp. 97-100°, nach IR. (KBr) identisch mit dem in Exper. 4.3.6.1. erhaltenen Präparat.

4.3.6.4. Eine mit Argon gespülte Lösung von 410 mg (1,5 mmol) 82a in 300 ml Acetonitril wurde während 2,5 Std. mit einer Hg-Niederdrucklampe (Hanau TNN 15/32) im Quarzgefäß bestrahlt. Das ^1H -NMR. des Rohproduktes zeigte die Anwesenheit von ca. 10% (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimidoazimin (82b) (vgl. Exper. 4.2.3.). Anschliessend nahm man das Rohprodukt in 20 ml CH_2Cl_2 auf und schüttelte 3mal mit 5 ml 1N Natriumcarbonatlösung aus. Die wässrige Phase enthielt Phthalimid (55) (anal. DC.). Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand wie im Exper. 4.3.6.1. aufgearbeitet. Man erhielt aus Fraktionen 25-32 32 mg (14%) N-Phthalimido-phthalimid (57) Smp. 304-308° [130]; aus Fraktionen 42-54 26 mg (6%) (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimidoazimin (82a), Smp. 143-144°; aus Fraktionen 55-61 107 mg gelbliches Pulver, nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ 84 mg (22%) N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, R = iso-C₃H₇), Smp. 95-98°, nach IR. identisch mit dem in Exper. 4.3.6.1. erhaltenen Präparat.

4.3.6.5. Man bestrahlte eine mit Argon gespülte Lösung von 410 mg (1,5 mmol) (82a) und 1,23 g (15 mmol) Cyclohexen in 300 ml Acetonitril mit einer Hg-Niederdrucklampe (Hanau TNN 15/32) im Quarzgefäß während 2,5 Std. Nach Aufarbeitung wie im Exper. 4.3.6.2. isolierte man insgesamt 182 mg (50%) 7-Phthalimido-7-azabicyclo-[4.1.0]heptan (90), Smp. 133-135°, IR.-Vergleich mit authentischem 90 [109], sowie 49 mg (13%) N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, R = iso-C₃H₇), Smp. 95-98°, identisch mit dem in Exper. 4.3.6.1. erhaltenen Präparat.

4.3.6.6. Die Bestrahlung von 82a in C_6D_6 -Lösung im Quarz-NMR.-Röhrchen erfolgte mit einer Hg-Hochdrucklampe und vorgeschaltetem UG-5-Filter (durchlässig zwischen 230 und 280 nm). Während die Methinsignale von 82a im 1H -NMR.-Spektrum kleiner wurden, entstand das Methinsignal von (E)-Azoisopropan (81a). Nach 270 Min. war das Verhältnis dieser Signale für 82a:81a etwa 2:8.

4.3.7. Photolysen von (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimidoazimin
(82b)

4.3.7.1. Man bestrahlte eine mit Argon gespülte Lösung von 274 mg (1 mmol) 82b in 200 ml Acetonitril während 11 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) durch einen Pyrexfilter. Die Reaktion wurde wie in Exper. 4.3.6.1. 1H -NMR.-spektroskopisch verfolgt. Dabei beobachtete man Intensitätsabnahme der Signale von 82b und Anwachsen der Signale von N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, $R = iso-C_3H_7$), hingegen keine Signale von 82a. Nach 11 Std. betrug das Verhältnis 82b:46 (46, $R = iso-C_3H_7$) ca. 1:1.

4.3.7.2. Eine mit Argon gespülte Lösung von 548 mg (2 mmol) 82b und 1,64 g (20 mmol) Cyclohexen in 360 ml Acetonitril wurde während 3 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) in einem Quarzgefäß bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Exper. 4.3.6.1., wobei als Elutionsmittel der Chromatographie CH_2Cl_2 /Essigester 95:5 verwendet wurde. Man erhielt aus den Fraktionen 13-17 79 mg (17%) 7-Phthalimido-7-azabicyclo [4.1.0]heptan (90), Smp. $133-136^\circ$ [109] (IR.-Vergleich); aus Fraktionen 21-27 54 mg gelbes Öl, nach Sublimation bei $100-120^\circ/0,01$ Torr 37 mg (8%) N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloylhydrazin (46, R = iso-C₃H₇), Smp. $98-101^\circ$, IR. identisch mit dem in Exper. 4.3.6.1. erhaltenen Präparat.

4.3.8. Photolyse von 2,3-(cis-1,3-Cyclopentylen)-1-phthalimido-azimin (80)

4.3.8.1. Man bestrahlte eine mit Argon gespülte Lösung von 512 mg (2 mmol) 80 in 360 ml Acetonitril während 4 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) in Quarzgefäßen. Das ¹H-NMR. des Rohproduktes zeigte im Bereich der aromatischen Protonen nur das Signal von Phthalimid (55), jedoch keine Signale von 88. Eindampfen zur Trockene und anschließende Chromatographie an 30 g Kieselgel und Elution mit CH_2Cl_2 /Essigester 9:1 lieferte 101 mg (35%) Phthalimid (55), Smp. $220-225^\circ$, nach Sublimation bei $140^\circ/0,01$ Torr 91 mg (31%), Smp. $225-228^\circ$, Smp.- und IR.-Vergleich mit authentischem 55.

4.3.8.2. Eine Argon-gespülte Lösung von 512 mg (2 mmol) 90 und 1,64 g (20 mmol) Cyclohexen in 360 ml Acetonitril wurde während 4 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) im Quarzgefäß bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Exper.

4.3.6.1. Man erhielt aus Fraktionen 20-25 5 mg (1%) N-Phthalimido-phthalimid (57), Smp. 300-304° [130] (IR.-Vergleich); aus Fraktionen 28-35 217 mg (45%) 7-Phthalimido-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (90), Smp. 132-135° nach [109] 137° (IR.-Vergleich); aus Fraktionen 36-38 51 mg gelbes Pulver, nach Sublimation bei 140°/0,01 Torr 44 mg (14%) Phthalimid (55) (Smp.- und IR.-Vergleich).

4.4. Synthese von [4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]-carbamidsäurealkylester (59) und α -Elimination von p-Nitrobenzolsulfonsäure in Gegenwart von Azoverbindungen

4.4.1. Synthese von [4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]-carbamidsäureäthylester (96) aus Hydroxyl-carbaminsäureäthylester (95) (Herstellung vgl. [113]) nach der Methode [53], Ausbeute 48%, Smp. 112-115°, nach [53] 55%, Smp. 116°.

4.4.2. Synthese von [4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]-carbamidsäuremethylester (97), analog hergestellt zu 96, Ausbeute 46%, Smp. 131-132°, nach [114] 135°. α -Elimination aus 97 in Gegenwart von Cyclohexen lieferte 7-Methoxycarbonyl-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (99) in 60% Ausbeute, nach IR.- und ¹H-NMR. identisch mit einem Präparat von 99 nach [115].

4.4.3. α -Elimination von p-Nitrobenzolsulfonsäure aus [(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]-carbamidsäurealkylester (59) in Gegenwart von Azoverbindungen. - Allgemeine Arbeitsvorschrift: Unter Lichtausschluss wurde eine CH_2Cl_2 -Lösung der jeweiligen Azoverbindung und von 59 (Menge und Konzentration s. bei den einzelnen Exp.) unter Rühren und Kühlen auf 20° innerhalb von 20 Min. mit einer gleich bis doppelt so konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung einer dem eingesetzten 59 äquimolaren Menge an Triäthylamin versetzt. Nach lstd. Rühren, Eindampfen des Reaktionsgemisches auf ca. 5 ml (Rückisolierung flüchtiger Azoverbindungen möglich) und Versetzen mit 50 ml Aether wurde vom ausgefallenen Triäthylammoniumsalz filtriert und der Inhalt des zur Trockene eingeeengten Filtrates im Dunkeln durch SC. bzw. präp. DC. bzw. präp. LPLC. aufgetrennt.

4.4.3.1. Aus einer 0,2M Lösung von 4,20 g (20 mmol) (E)-Azop-toluol (24, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$) und 5,82 g (20 mmol) 96 erhielt man nach Versetzen des Rohproduktes mit Aether eine Fällung von 24 im Gemisch mit dem Ammoniumsulfonat, woraus mit viel Aether 2,99 g (71%) kristallines 24, Smp. $142-144^\circ$, zurückgewonnen werden konnte. Trennung des Inhalts der ersten Aethermutterlauge mittels SC. ($130 \text{ g SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) ergab: -a) Aus Fraktionen 16-21 weitere 550 mg (13%) 24, insgesamt also 3,54 g (84%) zurückgewonnenes 24. -b) Aus Fraktionen 52-126 250 mg gelb-oranges Oel, nach zweimaliger präp. DC. ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) 243 mg (4%) (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-di-p-tolyl-azimin (102), $\text{Rf} = 0,21$, als dunkelgelbes Oel. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 378/15600; 326/10100 (Sch.); 233/9900 (Sch.). - IR. (Film): 3030w; 2980m; 2922w; 2870w; 1680s ($\text{C}=\text{O}$); 1600m; 1512w; 1500m; 1443s; 1388w; 1363m; 1318m; 1260s; 1220s; 1170m; 1113s; 1048s; 1013m. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, C_6D_6): 8,30/d, $\text{J} = 8$, 2H (H°); 7,50/d, $\text{J} = 8$, 2H ($\text{H}^{\circ'}$); 6,94/d, $\text{J} = 8$, 2H (H^{m}); 6,76/d, $\text{J} = 8$, ($\text{H}^{\text{m}'}$); 4,03/q, $\text{J} = 7$, 2H (O-CH_2 -); 1,97/s, 3H und 1,90/s, 3H

(2xCH₃-Aryl); 1,03/t, J = 7, 3H (O-C-CH₃). - MS: 297/5 (M); 256/7; 254/10; 224/15; 210/27 (C₁₄H₁₄N₂); 183/54; 181/81; 91/100.

C₁₇H₁₉N₃O₂ (297,36) Ber. C 68,67 H 6,44 N 14,13%
Gef. C 67,97 H 6,73 N 13,70%

4.4.3.2. Aus einer 0,2M Lösung von 420 mg (2,0 mmol) (Z)-Azo-p-toluol (25, R = C₆H₄CH₃(p)), hergestellt analog [131], und 582 mg (2,0 mmol) 96 erhielt man nach Trennung mit SC. (18 g SiO₂, CH₂Cl₂): -a) Aus Fraktionen 2-15 286 mg (68%) (E)-Azo-p-toluol (24), entstanden aus dem nichtreagierten (Z)-Isomeren 25 während der Aufarbeitung. -b) Aus Fraktionen 16-20 19 mg gelb-oranges Oel, nach präp. DC. (SiO₂, CH₂Cl₂/Essigester 95/5) 15 mg (3%) (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-di-p-tolyl-azimin (102), R_f = 0,65, nach ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃) und IR. (Film) identisch mit dem in Exp. 4.4.3.1. erhaltenen 102.

4.4.3.3. Aus einer 0,4M Lösung von 3,64 g (20 mmol) (E)-Azobenzol (24, R = C₆H₅) und 5,82 g (20 mmol) 96 erhielt man nach Trennung mit SC. (130 g SiO₂, CH₂Cl₂): -a) Aus Fraktionen 19-36 3,14 g (86%) zurückgewonnenes 24. -b) Aus Fraktionen 78-129 336 mg gelb-oranges Oel, nach zweimaliger präp. DC. (SiO₂, CH₂Cl₂) 325 mg (6%) (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (101), R_f = 0,16, als gelbes Oel. - UV. (C₂H₅OH): 367/12500; 306/7400 (Sch.); 238/8100. - IR. (Film): 3060m; 2980s; 2930w; 2900w; 1685s (C=O); 1600m; 1483m; 1461m; 1450w; 1433w; 1387m; 1363m; 1320m; 1265s; 1218s; 1170m; 1114s; 1073m; 1048s; 1020m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,20-7,30/m, 10H (arom. H); 4,02/q, J = 7, 2H (O-CH₂-), 1,19/t, J = 7, 3H

(O-C-CH₃). - MS: 254/10 (M-15); 183/64; 182/8 (C₁₂H₁₀N₂); 181/100; 155/11; 153/16; 95/13; 93/27; 77/23; 74/41; 72/90; (C₃H₄O₂); 59/81.

C₁₅H₁₅N₃O₂ (269,31) Ber. C 66,90 H 5,61 N 15,60%
Gef. C 66,90 H 5,51 N 15,44%

4.4.3.4. Aus einer 8,75M Lösung von 12,0 g (105 mmol) (E)-Azoisopropan (81a), das nach [100] mit der in [89] beschriebenen Modifikation bereitet und nach anal. GC.-A 99proz. isomerenrein war, und 3,5 g (12 mmol) 96 erhielt man nach destillativer Abtrennung von 5,1 g (43%) zurückgewonnenem 81a mittels präp. LPLC. (Hexan/Essigester, 70/30, 8 ml/min) 630 mg (26%) (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (105a) als leicht gelbes Oel, das durch Kurzwegdestillation bei 40⁰/0,01 Torr gereinigt wurde. - UV. (C₂H₅OH): 284/6400; (C₆H₁₂): 285/7300. - IR. (Film): 2980s; 2935m; 2905w; 2870w; 1790w; 1763w; 1673s (C=O); 1497w; 1466w; 1383m; 1367s; 1323w; 1305w; 1250s; 1223s; 1172m; 1136m; 1113w; 1095w; 1060s. - ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 5,53/sept, J = 7, 1H (H-C(2)) und 4,42/sept, J = 7, 1H (H-C(3)); 4,13/q, J = 7, 2H (H₂-C(1')); 1,46/d, J = 7, 6H und 1,22/d, J = 7, 6H ((CH₃)₂-C(3) und (CH₃)₂-C(2)); 1,33/t, J = 7, 3H (CH₃-C(1')). - ¹³C-NMR. (50,4 MHz, CDCl₃): 160,25/s, 1C (C(1)); 68,99/d, 1C (C(2)); 61,28/t, 1C (C(1')); 54,65/d, 1C (C(3)); 22,81/q und 19,05/q, je 2C, (C(2)-(CH₃)₂) und C(3)-(CH₃)₂); 14,59/q, 1C (C(2')). - MS: 145/10 (M-56); 131/12; 112/15; 103/11; 97/33; 87/10; 85/29; 83/21; 45/100.

C₉H₁₉N₃O₂ (201,27) Ber. C 53,71 H 9,52 N 20,88%
Gef. C 53,58 H 9,59 N 20,79%

4.4.3.5. Aus einer 8,75M Lösung von 2,0 g (17,5 mmol) (Z)-Azo-isopropan (81b), das nach [89] bereitet und nach anal. GC.-A 99proz. isomerenrein war, und 582 mg (2 mmol) 96 erhielt man nach destillativer Abtrennung von 1,0 g (50%) zurückgewonnenem 81b durch präp. DC. (SiO_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) bei 0° 117 mg (29%) (2E)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (105b), $R_f = 0,21$, als gelbliches Oel. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 289/7400. - IR. (Film): 2975s; 2935m; 2900w; 2870w; 1677s (C=O); 1466s; 1445s; 1382m; 1363m; 1342w; 1255s; 1210s; 1128m; 1113w; 1043s; 1004w. - ^1H -NMR. (90 MHz, CDCl_3): 4,87/sept x d, $J = 7$ und 0,8, 1H (H- C(2)) und 4,10/br. sept, $J = 7$, 1H, (H- C(3)); 4,20/q, $J = 7$, 2H (H_2 -(C(1'))); 1,56/d, $J = 7$, 6H und 1,36/d, $J = 7$, 6H ($(\text{CH}_3)_2$ -C(2) und $(\text{CH}_3)_2$ -C(3)); 1,5 - 1,1/m, 3H, (CH_3 -C(1')).

4.4.3.6. Man erhielt aus 4,44 g (16 mmol) 97 analog zu 4.4.3.4. 540 mg (19%) (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-azimin (106a) als leicht gelbes Oel, das durch Kurzwegdestillation bei $40-45^\circ/0,01$ Torr gereinigt wurde. - UV. (C_6H_{12}): 284/7500. - IR. (Film): 2975s; 2940m; 2837w; 2820w; 1748w; 1678s (C=O); 1498m; 1466w; 1434s; 1382m; 1364m; 1323w; 1310w; 1252s; 1227w; 1192w; 1137m; 1113/m; 1060s; - ^1H -NMR. (60 MHz, CDCl_3): 5,58/sept, $J = 7$, 1H (H-C(2)) und 4,42/sept, $J = 7$, 1H (H- C(3)); 3,68/s, 3H (CH_3 -O); 1,45/d, $J = 7$, 6H und 1,21/d, $J = 7$, 6H ($(\text{CH}_3)_2$ -C(2) und $(\text{CH}_3)_2$ -C(3)).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (187,25) Ber. C 51,32 H 9,15 N 22,44%
Gef. C 51,54 H 9,40 N 22,20%

4.4.3.7. Man erhielt aus 554 mg (2 mmol) 97 analog zu 4.4.3.5. 122 mg (32%) (2E)-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-azimin (106b) als gelbes Oel. - UV. (C_6H_{12}): 288/7600. - IR. (Film): 2980s; 2940m; 2870w; 2840w; 1720w; 1687s (C=O); 1450s; 1431s; 1383m; 1367m; 1345m; 1260s; 1130m; 1112m; 1060w; 1037m; 998m.

- ^1H -NMR. (90 MHz, CDCl_3): 4,83/sept, $J = 6$, 1H (H-C(2)) und 4,07/sept, $J = 6$, 1H (H-C(3)); 3,73/s, 3H ($\text{CH}_3\text{-O}$); 1,55/d, $J = 6$, 6H und 1,35/d, $J = 6$, 6H ($(\text{CH}_3)_2\text{-C(2)}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{-C(3)}$).

4.4.3.8. Aus einer 8M Lösung von 15,35 g (160 mmol) 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1] hept-2-en (79), das nach [129] bereitet wurde und 5,16 g (17,8 mmol) 96, erhielt man nach Sublimation 12 g (80%) zurückgewonnenenes 79. Mittels präp. LPLC. (Essigester/ CH_2Cl_2 7/3, 10 ml/min) wurde aus dem Rückstand 1,80 g (54%) 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-azimin (107) als hellgelbes, viskoses Oel isoliert, das durch langsame Kurzwegdestillation bei $90\text{-}100^\circ/10^{-4}$ Torr gereinigt wurde und sich anschliessend nach längerem Stehenlassen bei -20° verfestigte, Smp. $35\text{-}39^\circ$. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 283/11300. - IR. (Film): 2980s; 2958s; 2905w; 2875w; 1690s; 1670s (C=O); 1450s; 1390m; 1367s; 1332s; 1285s; 1208s; 1183w; 1124s; 1085s; 1060m; 1020w. - ^1H -NMR. (90 MHz, CDCl_3): 5,20/br.s, 1H (H-C(1')) und 4,90/br.s, 1H (H-C(3')); 4,16/q, $J = 7$, 2H ($\text{H}_2\text{-C(a)}$); 2,2-1,5/m, 6H ($\text{H}_2\text{-C(2')}, \text{H}_2\text{-C(4')}, \text{H}_2\text{-C(5')}$); 1,28/t, $J = 7$, 3H ($\text{CH}_3\text{-C(a)}$). - ^{13}C -NMR. (50,4 MHz, CDCl_3): 159,60/s, 1C (C(1)); 79,32/d, 1C (C(1')); 69,77/d, 1C (C(3')); 61,17/t, 1C (C(a)); 41,11/t, 1C (C(2')); 25,93/t, 1C (C(4')); 25,64/t, 1C (C(5')); 14,40/q, 1C (C(β)). - MS: 183/7 (M); 138/14; 110/21; 99/33; 86/67; 84/100.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (183,21) Ber. C 52,45 H 7,15 N 22,94%
Gef. C 52,16 H 7,48 N 23,16%

4.5. Eigenschaften von 1-Alkoxycarbonyl-aziminen

4.5.1.1. Präparative Isomerisierung von (2E)- in (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-2,3-diisopropylazimin (105b in 105a). - Eine Probe von 88 mg (ca. 0,4 mmol) rohem 105b (Rohprodukt aus dem Exper. 4.4.3.5. vor der chromatographischen Reinigung, nach $^1\text{H-NMR}$. mindestens 90% 105b enthaltend), das während 2 Tagen bei RT. in Substanz stehengelassen wurde, ergab nach Aufarbeitung durch präp. DC (SiO_2 , CH_2Cl_2) 43 mg (53%) 105a als gelbliches Öl, Rf 0,18, das nach IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) identisch mit dem in 4.4.3.4. erhaltenen 105a war.

4.5.1.2. $^1\text{H-NMR}$.-spektroskopische Verfolgung der Isomerisierung von (2E)- in (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-azimin (106b in 106a). - Stehenlassen einer Lösung von 30 mg (0,15 mmol) 106b in 0,5 ml CDCl_3 bei RT. während 4,5 Tagen ergab gemäss $^1\text{H-NMR}$. ein 2:3-Gemisch aus 106a (s.4.4.3.6.) und 106b neben einer Anzahl weiterer, nicht identifizierter Produkte. Ein zu 112 methoxyanaloges Produkt (s. 4.5.2.3.) trat nicht auf.

4.5.2. Thermolysen von 1-Alkoxycarbonyl-aziminen

4.5.2.1. Aus (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (101)
Eine Lösung von 177 mg (0,66 mmol) 101 in 2 ml Toluol wurde 4 Std. auf 110° erhitzt und die Reaktion mit anal. DC. (SiO_2 , CH_2Cl_2) verfolgt. Nach vollständigem Verschwinden des dem Azimin 101 entsprechenden Flecken dampfte man bei $40^\circ/18$ Torr ein

und trennte den Rückstand mittels präp. DC. (SiO_2 , CH_2Cl_2) und erhielt aus den zwei Hauptzonen: -a) Bei $R_f = 0,67$ 57 mg (48%) (E)-Azobenzol (24, $R = \text{C}_6\text{H}_5$), Smp. $64-65^\circ$ (nach [132]: 68°), IR. (KBr) identisch mit dem von authentischem 24. -b) Bei $R_f = 0,47$ 39 mg (22%) Aethyl-[N-(o-phenylazo)]-carbamat (94) als gelbliches Oel, nach UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3) identisch mit dem in [112] beschriebenen 94; Kristallisation aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ergab farblose Nadeln, Smp. $54-55^\circ$ (nach [112]: $68-69^\circ$).

4.5.2.2. Aus (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (101) in Gegenwart von Cyclohexen. - Eine Lösung von 300 mg (1,1 mmol) 101 und 820 mg (10 mmol) Cyclohexen in 4 ml Toluol wurde 4 Std. auf 110° erhitzt. Aufarbeitung wie im Exp.

4.5.2.1. ergab: -a) Bei $R_f = 0,64$ 103 mg (51%) (E)-Azobenzol (24, $R = \text{C}_6\text{H}_5$), Smp. $64-65^\circ$ (nach [132]: 68° , IR. (KBr) identisch mit dem von authentischem 24, -b) bei $R_f = 0,47$ 76 mg orange-rotes Oel, aus dem durch erneute präp. DC. (SiO_2 , Hexan/Aceton 3/1) 59 mg (21%) Aethyl-[N-(o-phenylazo)]-carbamat (94), IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) wie bei dem in Exp. 4.5.2.1. erhaltenen 94, gewonnen wurden, -c) bei $R_f = 0,2$ 60 mg gelbes Oel, aus dem durch Kurzwegdestillation bei $60-65^\circ/0,05$ Torr 33 mg (20%) Aethyl-(N-cyclohex-2-en-1-yl)-carbamat (110) erhalten wurden, das nach anal. GC.-B 87proz. rein war und nach IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) identisch mit dem in [52] beschriebenen 110 war.

4.5.2.3. Aus (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (105a). - Eine Lösung von 521 mg (2,9 mmol) 105a in 5 ml CHCl_3 wurde 15 Std. auf 62° erhitzt und dann bei $30^\circ/18$ Torr eingeengt. Aus dem Rückstand sublimierte man bei $100^\circ/$

18 Torr 299 mg (83%) Aethyl-(N-isopropylidenamino)-carbamat (112), Smp. 71-72°, nach [133] 72-73°, nach IR. (KBr) und ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃) identisch mit dem Produkt der schwefelsäurekatalysierten Umsetzung von Hydrazincarbonsäureäthylester mit Aceton. - UV. (C₂H₅OH): 223/10000. - IR. (KBr): 3235s (N-H); 2990m; 2940m; 2915m; 1730s (C=O); 1703s (C=O); 1650w; 1528s; 1483w; 1455w; 1432w; 1372m; 1278m; 1240s; 1065m; 1035s. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,80/br.s, 1H (N-H); austauschbar mit D₂O; 4,23/q, J = 7, 2H (-CH₂-O); 2,02/s und 1,86/s, je 3H (N=C-(CH₃)₂); 1,32/t, J = 7, 3H (CH₃-C-O). - MS: 144/100 (M); 129/11; 85/49; 71/75.

C₆H₁₂N₂O₂ (144,18) Ber. C 49,98 H 8,39 N 19,43%
Gef. C 50,22 H 8,23 N 19,70%

4.6. Darstellung von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-triaziridinen

4.6.1. 1-Aethoxycarbonyl-2,3-trans-diisopropyl-triaziridin (116). - Man bestrahlte eine mit Argon gespülte Lösung von 600 mg (3 mmol) (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (105a) in 350 ml Aether mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) in Quarzgefäßen während 90 Min., bis die Isopropyl-C-H-Signale von 105a im ¹H-NMR.-Spektrum verschwunden waren. Eindampfen bei 20°/13 Torr und Trennung des Rückstandes mittels präp. LPLC. (Hexan/Essigester 96/4, 2 ml/min.) lieferte: -a) 123 mg (21%) 1-Aethoxycarbonyl-2,3-trans-diisopropyl-triaziridin (116) als schwach gelbliches Oel, das durch Kurzwegdestillation bei 30-40°/0,05 Torr gereinigt wurde und im anal. DC. (SiO₂, Hexan/Essigester 7/3) bei R_f = 0,5 nach Besprühen mit Schlittlerreagens und Erhitzen auf 110°/5 Min. einen gelben Flecken zeigte. - UV. (C₆H₁₂): 283/300; -

IR. (Film): 2970s; 2930m; 2900w; 2870w; 1750s (C=O); 1672w;
1467s; 1455w; 1381m; 1367m; 1322w; 1309w; 1240s; 1192w; 1177m;
1123m; 1095w; 1056w; 1030s. - ^1H -NMR. (90 MHz, CDCl_3 , 20°):
4,30/d x q und 4,24/d x q, $J = (-)10,7$ und $7,3$, je 1 H
(H_A , H_B -C(1')); 2,12/sept, $J = 6$, 2H (H-C(2) und H-C(3)); 1,5-
1,0/m, 15H ($(\text{CH}_3)_2$ -C(2), $(\text{CH}_3)_2$ -C(3) und CH_3 -C(1')). - ^1H -NMR.
(200 MHz, CD_2Cl_2 , -40°): 4,45-4,10/m, 2H (H_A , H_B -C(1')); 2,02/
sept, $J = 6,3$ und 2,00/sept, $J = 6,6$, je 1H (H-C(2) und
H-C(3)); 1,34/d, $J = 7$, 3H, 1,24/d, $J = 6,3$, 3H und 1,15/d,
 $J = 6,6$, 6H ($(\text{CH}_3)_2$ -C(2) und $(\text{CH}_3)_2$ -C(3)); 1,29/t, $J = 7,1$,
3H, (CH_3 -C(1')). - ^{13}C -NMR, (25,2 MHz, CDCl_3 , 50°): 162,0, 1C
(C(1)); 64,0, 1C (C(1')); 60,8, 2C (C(2) und C(3)); 20,4 und
18,8, je 2C ($(\text{CH}_3)_2$ -C(2) und $(\text{CH}_3)_2$ -C(3)); 14,2, 1C (C(2')).
- ^{13}C -NMR. (50,4 MHz, CD_2Cl_2 , -13°): 161,16/s, 1C (C(1));
63,99/t, 1C (C(1')); 61,40/d und 60,31/d, je 1C (C(2) und C(3));
21,72/q, 19,48/q und 19,14/q, 4C ($(\text{CH}_3)_2$ -C(2) und $(\text{CH}_3)_2$ -C(3));
14,24/q, 1C (C(2')). - F.I. - MS.: 201/100 (M); 188/18; 146/12;
112/20.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (201,27) Ber. C 53,71 H 9,52 N 20,88%
Gef. C 53,66 H 9,29 N 20,79%

-b) drei weitere Fraktionen, von denen nur die letzte weiter
gereinigt wurde. Kurzwegdestillation bei $45^\circ/0,01$ Torr liefer-
te 40 mg (7%) Aethyl-[N-(1-Aethoxy)-äthyl]-carbamat (118) [134]
als farbloses Oel, das nach IR. (Film) identisch mit dem Pro-
dukt in Exp. 4.6.4. war.

4.6.2. Von trans-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-triaziridin
(117) analog zu 4.6.1.. Bestrahlung von 400 mg (2,14
mmol) (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-azimin (106a) und
Trennung mit präp. LPLC. (Hexan/Essigester 97/3, 2 ml/min)

lieferte: -a) 70 mg (18%) 2,3-trans-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-triaziridin (117) als schwach gelbliches Oel, das durch Kurzwegdestillation bei 30-40°/0,05 Torr gereinigt wurde. - UV. (C₆H₁₂): 283/400. - IR. (Film): 2980s; 2935w; 2905w; 2875w; 1748s (C=O); 1680m; 1466w; 1453w; 1437m; 1383m; 1368m; 1326m; 1309w; 1245s; 1200w; 1170m; 1123w; 1060w; 1018m. - ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 3,83/s, 3H (CH₃-O); 2,09/sept, J = 6,3, 2H (H-C(2) und H-C(3)); 1,23/d, J = 6,3, 6H und 1,17/d, J = 6,3, 6H ((CH₃)₂-C(2) und (CH₃)₂-C(3)). - ¹H-NMR. (200 MHz, CD₂Cl₂, -40°): 3,83/s, 3H (CH₃-O); 2,00/sept, J = 6,4 und 1,99/sept, J = 6,1, je 1H (H-C(2) und H-C(3)); 1,26/d, J = 6,4, 3H; 1,23/d, J = 6,1, 3H; 1,15/d, J = 6,5, 3H und 1,14/d, J = 6,5, 3H ((CH₃)₂-C(2) und (CH₃)₂-C(3)).

C₈H₁₇N₃O₂ (187,25) Ber. C 51,32 H 9,15 N 22,44%
Gef. C 51,50 H 9,24 N 22,21%

-b) 30 mg (8%) Methyl-[N-(1-Aethoxy)-äthyl]-carbamat (119) als farbloses Oel, das durch Kurzwegdestillation bei 45°/0,01 Torr gereinigt wurde. - UV. (C₂H₅OH): 274/100 (Sch). - IR. (Film): 3325s (N-H); 2980s; 2935w; 2900w; 1712s (C=O); 1530s; 1450m; 1380w; 1355w; 1333w; 1250s; 1160m; 1111w; 1075s; 1053w. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 5,10/br.s, 2H (N-H und O-CH-N), nach Zugabe von D₂O und Erwärmen auf 50° 5,10/q, J = 6, 1H (O-CH-N); 3,65/s, 3H (CH₃-O); 3,9-3,1/m, 2H (O-CH₂-C); 1,35/d, J = 5, 3H (CH₃-C-N); 1,20/t, J = 7, 3H (CH₃-C-O); - MS.: 132/9 (M-15); 104/15; 102/100; 73/22.

C₆H₁₃NO₃ (147,18) Ber. C 48,96 H 8,90 N 9,52%
Gef. C 48,99 H 8,79 N 9,79%

4.6.3. 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-triaziridin (128). - Bestrahlung von 550 mg (3 mmol) 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-azimin (107) in 350 ml Aether analog zu 4.6.1. lieferte nach der Trennung mittels präp. LPLC. (CH_2Cl_2 , 2 ml/min) 360 mg (65%) 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-triaziridin (128) als schwach gelbliches Öl, das sich bei der Kurzwegdestillation bei 60-80°/0,01 Torr teilweise in 107 zurück umwandelte. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 284/200. - IR. (Film): 2985s; 2945w; 2865m; 1758s (C=O); 1668w; 1463s; 1440s; 1390m; 1368s; 1298w; 1250s; 1202w; 1187w; 1158m; 1113m; 1095w; 1045m; 1022s. - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 4,23/q, $J = 7$, 2H ($\text{H}_2\text{-C}(\alpha)$); 3,94/br.s, 2H ($\text{H-C}(1')$ und $\text{H-C}(3')$); 1,9-1,45/m, 5H ($\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}(2')$, $\text{H}_2\text{-C}(4')$ und $\text{H}_2\text{-C}(5')$); 1,30/t, $J = 7$, $\text{CH}_3\text{-C}(\alpha)$; 0,80/d, $J = 11$ ($\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(2')$). - $^{13}\text{C-NMR}$. (25,2 MHz, CDCl_3): 161,94, 1C ($\text{C}(1)$); 63,93, 1C ($\text{C}(\alpha)$); 61,61, 2C ($\text{C}(1')$ und $\text{C}(3')$); 25,34, 2C ($\text{C}(4')$ und $\text{C}(5')$); 23,71, 1C ($\text{C}(2')$); 14,07, 1C ($\text{C}(\beta)$). - MS.: 183/14 (M); 156/11; 138/23; 110/31; 83/31; 67/100.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (183,21) Ber. C 52,45 H 7,15 N 22,94%
Gef. C 52,69 H 7,11 N 23,09%

4.6.4. Bestrahlung von Azidoameisensäureäthylester (58) in Gegenwart von (E)-Azoisopropan (81a) mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) in Quarz. Man bestrahlte eine mit Argon gespülte Lösung von 1,15 g (10 mmol) 58 und 12 g (105 mmol) 81a, die nach [52] bzw. [100] zubereitet wurden, in 300 ml (C_2H_5)₂O während 60 Min., bis die Gasentwicklung beendet war. Eindampfen bei 20°/13 Torr lieferte 7 g (60%) E-Azoisopropan (81a) zurück. Trennung des Rückstandes mittels präp. LPLC. (Hexan/Essigester 8/2, 2,5 ml/min) lieferte 710 mg (43%) Aethyl-N-(1-Aethoxy)-äthyl-carbammat (118) [134] als farbloses

Öl, das durch Kurzwegdestillation bei 50°/0,01 Torr gereinigt wurde. - UV. (C₂H₅OH): 275/100 (Sch.). - IR. (Film): 3320s (N-H); 2980s; 2935w; 2900w; 1727m; 1703s (C=O); 1530s; 1480w; 1445w; 1378m; 1330m; 1245s; 1155w; 1110m; 1072m; 1050m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 5,10/br.s, 2H (N-H und O-CH-N), nach Zugabe von D₂O und Erwärmen auf 50° 5,12/q, J = 6, 1H (O-CH-N); 4,10/q, J = 7, 2H (CO-CH₂-C); 3,85-3,15/m, 2H (CH₂O-C); 1,35/d, J = 6, 3H (CH₃-C-N); 1,26/t, J = 7, 3H (CO-C-CH₃); 1,19/t, J = 7, 3H (C-O-C-CH₃). - MS.: 146/6 (M-15); 116/39; 73/78; 44/100.

C₇H₁₅NO₃ (161,17) Ber. C 52,16 H 9,38 N 8,69%
Gef. C 51,94 H 9,61 N 8,90%

4.7. Thermolysen von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-triaziridinen

4.7.1. Aus 1-Aethoxycarbonyl-2,3-trans-diisopropyl-triaziridin (116) in siedendem CDCl₃. - Eine Lösung von 100 mg 116 in 2 ml CDCl₃ wurde unter Rückfluss erhitzt und mittels anal. DC. und ¹H-NMR. verfolgt. Dabei erfolgte Abnahme der Signale von 116 unter gleichzeitiger Zunahme der Signale von 105a. Nach 90 Min. war kein Triaziridin mehr vorhanden. Trennung mittels präp. LPLC. (Hexan/Essigester 9/1, 2 ml/min) lieferte 41 mg (41%) (2Z)-1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (105a), nach IR. (Film) und ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃) identisch mit dem in 4.4.3.4. beschriebenen 105a.

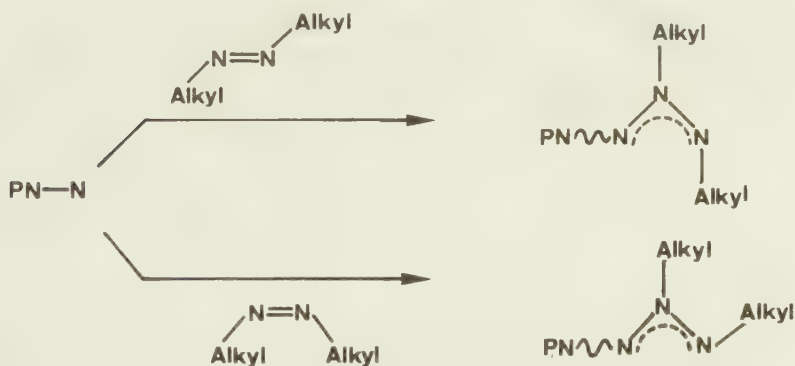
4.7.2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Thermolyse aus 1-Methoxycarbonyl-2,3-trans-diisopropyl-triaziridin (117) in CDCl_3 bei RT. - Eine Lösung von 30 mg 117 in 1 ml CDCl_3 wurde im NMR.-Röhrchen bei 22° ^1H -NMR.-spektroskopisch anhand der relativen Intensitäten der Methoxyprotonen verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von 117 in 106a wurde anhand von 7 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung zu $2,3 \pm 0,1 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ bestimmt. Das Hauptprodukt bestand nach ^1H -NMR. zu 80% aus (2Z)-1-Methoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (106a).

4.7.3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse aus 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-triaziridin (128) in CDCl_3 bei 22° . - Eine Lösung von 30 mg 128 in 1 ml CDCl_3 wurde im NMR.-Röhrchen anhand der Abnahme des Signals von $\text{H-C}(1')$ bzw. $\text{H-C}(3')$ in 128 und die Zunahme dieser Signale in 107 ^1H -NMR.-spektroskopisch verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von 128 in 107 wurde anhand von 7 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung zu $2,1 \pm 0,1 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ bestimmt. Das Produkt bestand aus ^1H -NMR.-spektroskopisch reinem 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-azimin (107).

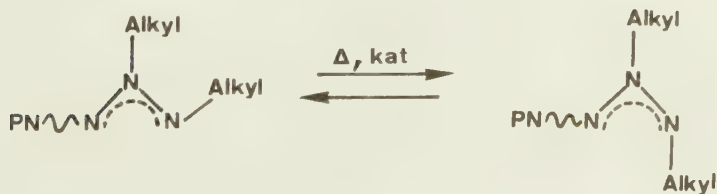
4.7.4. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse aus 1-Aethoxycarbonyl-2,3-(cis-cyclopentan-1,3-diyl)-triaziridin (128) in C_6D_6 analog zu 4.7.3. - Die Geschwindigkeitskonstante betrug bei 295°K $1,28 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$, bei 315°K $1,25 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, bei 325°K $4,26 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ und bei 334°K $1,34 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

5. Zusammenfassung der Hauptresultate

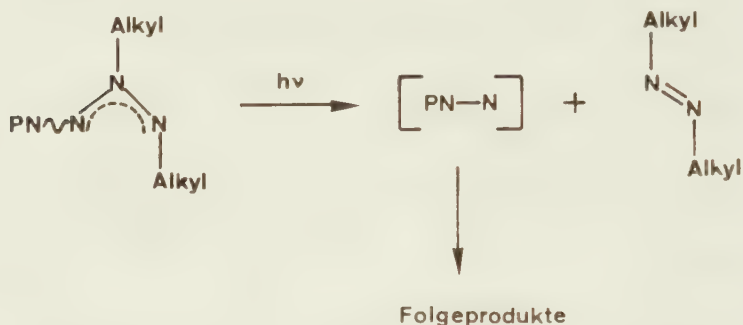
1. Ausgehend von (E)- bzw. (Z)-Azoalkanen, wurde bei der Addition von Phthalimido-nitren jeweils nur ein stereoisomeres Azimin in hoher Stereospezifität isoliert.



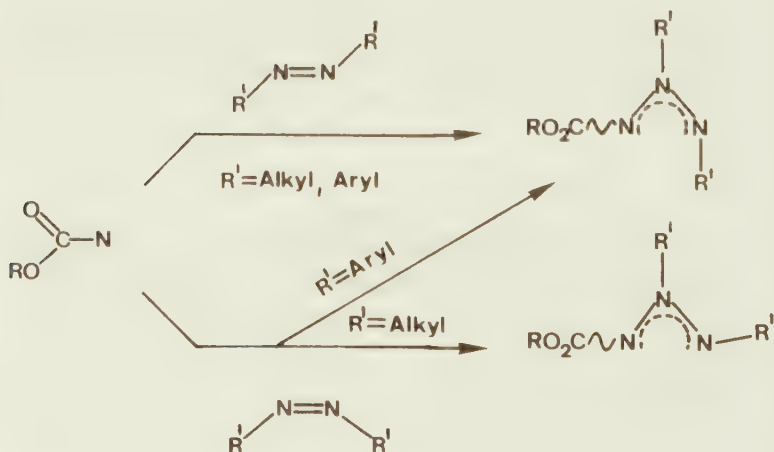
2. Das (2E)-stereoisomere Dialkyl-azimin lässt sich säurekatalytisch und thermisch in sein (2Z)-Stereoisomeres umwandeln. Die Isomerisierung ist reversibel.



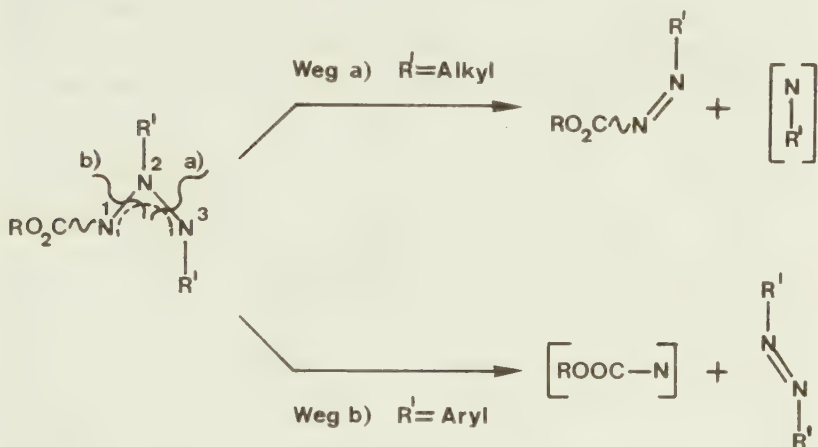
3. Das (2Z)-Dialkylazimin wandelt sich photochemisch zum Teil in sein (2E)-Stereoisomeres um; zum Teil findet Fragmentierung in das Nitren und in die Azoverbindung statt.



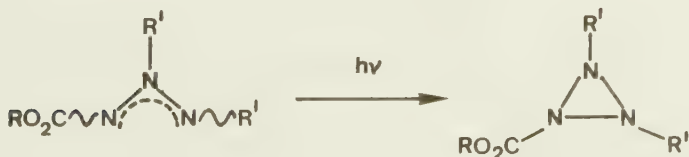
4. Alkoxy-carbonyl-nitren reagiert mit aliphatischen Azoverbindungen stereospezifisch, mit aromatischen Azoverbindungen nicht-stereospezifisch zu 1-Alkoxy-carbonyl-aziminen.



5. Aliphatisch substituierte 1-Alkoxycarbonyl-azimine fragmentieren thermisch unter Spaltung der N(2),N(3)-Bindung (Weg a), aromatisch substituierte hingegen unter Spaltung der N(1),N(2)-Bindung (Weg b).

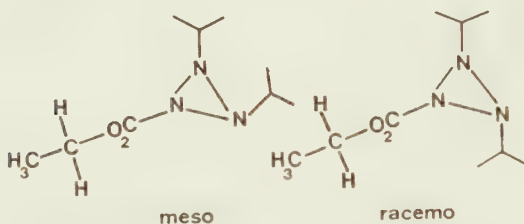


6. Aliphatische 1-Alkoxycarbonyl-azimine lassen sich photochemisch in Triaziridine überführen.

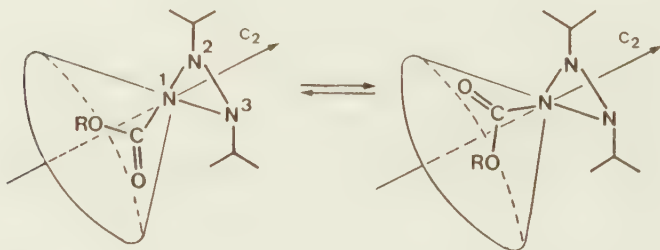


7. Die hiermit erstmals erhaltenen Triaziridinderivate zeigen interessante stereochemische Aspekte:

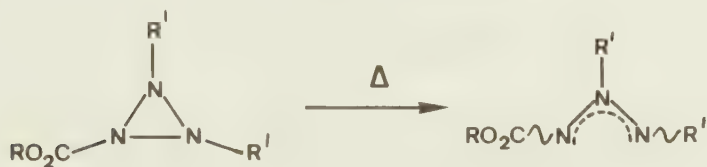
- a) Die relative Konfiguration der Alkylgruppen an N(2) und N(3) folgt aus einer Betrachtung des ^1H -NMR.-Spektrums der Methylenprotonen der Alkoxycarbonylgruppe. Die racemo-Form besitzt ein Chiralitätselement und erzeugt Diastereotopie, die meso-Form aber Enantiotopie der Methylenprotonen.



- b) Die Alkoxycarbonylgruppe zeigt für die racemo-Form konische Symmetrie entlang der Winkelhalbierenden des N(2)N(1)N(3)-Aussenwinkels, verursacht durch einen schnellen dynamischen Prozess der Alkoxycarbonylgruppe gegenüber der ^1H -NMR.-Zeitskala.



8. cis- und trans-1-Alkoxy-carbonyl-triaziridine wandeln sich mit ähnlicher Geschwindigkeit wieder in das Azimin um.



6. Literaturverzeichnis

- [1] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963).
- [2] R.C. Kerber, J. Org. Chem. 37, 1587 (1972).
- [3] J. Rigaudy & S.P. Klesney in "Nomenclature of Organic Chemistry" by the IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, Pergamon Press 1979.
- [4] Appendix IV from the Chemical Abstracts 1977 Index Guide.
- [5] K.H. Koch & E. Fahr, Angew. Chem. 82, 636 (1970).
- [6] W. Schmitt-Sody, E. Fahr & K.H. Koch, Justus Liebigs Ann. Chem. 1979, 1509.
- [7] E. Fahr & K.H. Koch, Justus Liebigs Ann. Chem. 1980, 219.
- [8] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A.S. Dreiding, Chimia 25, 245 (1971).
- [9] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 60, 816 (1977).
- [10] Ch. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 60, 831 (1977).
- [11] M.P. Schmitt & A. Hagenböcker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 2191, 2201 (1921).
- [12] J.C. Kauer & R.A. Carboni, J. Am. Chem. Soc. 89, 2633 (1967).

- [13] A.W. Murray & K. Vaughan, Chem. Commun. 1967, 1282.
- [14] F.A. Neugebauer & H. Fischer, Chem. Ber. 106, 1589 (1973).
- [15] H. Sieper & A. Tavs, Justus Liebigs Ann. Chem. 704, 161 (1967).
- [16] R.A. Carboni, U.S. Patent 3.190.886 (1965), nach Chem. Abstr. 63, 11749d (1965).
- [17] P. Spagnolo, A. Tundo & P. Zanirato, J. Org. Chem. 42, 292 (1977).
- [18] M.J. Perkins, J. Chem. Soc. 1964, 3005.
- [19] P. Tavs, H. Sieper & H. Beecken, Justus Liebigs Ann. Chem. 704, 150 (1967).
- [20] H.N.E. Stevens & M.F.G. Stevens, J. Chem. Soc. (C) 1970, 2289.
- [21] C.W. Rees & R.C. Storr, J. Chem. Soc. (C) 1969, 756.
- [22] S.F. Gait, M.E. Peek, C.W. Rees & R.C. Storr, J. Chem. Soc. Perkin I 1975, 19.
- [23] S.F. Gait, C.W. Rees & R.C. Storr, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 1545.
- [24] S.F. Gait, M.E. Peek, C.W. Rees & R.C. Storr, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 982.

- [25] S.F. Gait, M.E. Peek, C.W. Rees & R.C. Storrs, J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 1248.
- [26] G.V. Boyd, T. Norris & P.F. Lindley, J. Chem. Soc. Perkin I, 1977, 965.
- [27] G.V. Boyd, T. Norris, P.F. Lindley & M.M. Mahmoud, J. Chem. Soc. Perkin I 1977, 1612.
- [28] J.E. Weidenborner, E. Fahr, M.J. Richter & K.H. Koch, Angew. Chem. 85, 229 (1973).
- [29] W. Schwotzer, Ch. Leuenberger, L. Hoesch, A.S. Dreiding & W. von Philipsborn, Org. Magn. Res. 9, 382 (1977).
- [30] R. Moor, R. Grieb, A. Niggli, L. Hoesch & A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 62, 1202 (1979).
- [31] L. Hoesch, "Azimine IV", in Vorbereitung.
- [32] W. Lwowski (ed.), "Nitrenes", Wiley-Interscience, New York - London - Sidney - Toronto 1970.
- [33] R. Gleiter & R. Hoffmann, Tetrahedron 24, 5899 (1968).
- [34] D.S. Breslow & E.I. Edwards, Tetrahedron Lett. 1972, 2041.
- [35] R.C. Belloli, M.A. Whitehead, R.H. Wollenberg & V.A. La Bahn, J. Org. Chem. 39, 2128 (1974).
- [36] P.A. Tardella & L. Pellacani, J. Org. Chem. 41, 2034 (1976).

- [37] W. Lwowski, "Nitrenes", in M. Jones, Jr. & R.A. Moss (ed.), "Reactive Intermediates", Vol. 1, John Wiley, New York - Chichester - Brisbane - Toronto 1978.
- [38] B.V. Joffe & M.A. Kuznetsow, Russ. Chem. Rev. 41, 131 (1972).
- [39] L. Hoesch & A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 58, 980 (1975).
- [40] D.W. Jones, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 884.
- [41] T.L. Gilchrist, C.W. Rees & E. Stanton, J. Chem. Soc. (C) 1971, 988.
- [42] L. Hoesch & A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 58, 1995 (1975).
- [43] D.J. Anderson, D.C. Horwell, E. Stanton, T.L. Gilchrist & C.W. Rees, J. Chem. Soc. Perkin I 1972, 1317.
- [44] T.L. Gilchrist & C.J. Moody, Chem. Rev. 77, 408 (1977).
- [45] H. Person, C. Fayat, F. Tonnard & A. Foucaud, Bull. Soc. Chim. France 1974, 635.
- [46] L. Hoesch, Inauguraldissertation, Universität Zürich 1974.
- [47] P. Grütter, Inauguraldissertation, Universität Zürich 1980.
- [48] E. Wasserman, Progr. Phys. Org. Chem. 8, 319 (1971).

- [49] J.F. Harrison & G. Shalhoub, J. Am. Chem. Soc. 97, 4172 (1975).
- [50] P.F. Alewood, P.M. Kazmaier & A. Rauk, J. Am. Chem. Soc. 95, 5466 (1963).
- [51] W. Lwowski, T. Maricich & T.N. Mattingly, J. Am. Chem. Soc. 85, 1200 (1963).
- [52] W. Lwowski & T.W. Mattingly, J. Am. Chem. Soc. 87, 1947 (1965).
- [53] W. Lwowski & T.J. Maricich, J. Am. Chem. Soc. 87, 3630 (1965).
- [54] J.S. Mc Conaghy, Jr. & W. Lwowski, J. Am. Chem. Soc. 89, 4450 (1967).
- [55] W. Lwowski & J.S. Mc Conaghy, Jr., J. Am. Chem. Soc. 87, 5490 (1965).
- [56] J.S. Mc Conaghy, Jr. & W. Lwowski, J. Am. Chem. Soc. 89, 2357 (1967).
- [57] A. Mishra, S.N. Rice & W. Lwowski, J. Org. Chem. 33, 481 (1968).
- [58] P.S. Skell & R.C. Woodsworth, J. Am. Chem. Soc. 78, 4496 (1956).
- [59] W. Lwowski & F.P. Woerner, J. Am. Chem. Soc. 87, 5491 (1965).

- [60] a) N.C. Castellucci, M. Kato, H. Zenda & S. Masamune, Chem. Commun. 1967, 473; b) T. Shingaki, M. Inagaki, N. Torimoto & M. Takebayashi, Chemistry Letters 1972, 859.
- [61] H. Nozaki, S. Fuyita, H. Takaya & R. Noyori, Tetrahedron 23, 45 (1967).
- [62] F.D. Greene & S.S. Hecht, J. Org. Chem. 35, 2482 (1970).
- [63] A. Greenberg & J.F. Liebman, "Strained Organic Molecules" in Organic Chemistry, Vol. 38, by H.H. Wasserman (ed.), Academic Press, 1978.
- [64] W.A. Lathan, L. Radom, P.C. Hariharan, W.J. Hehre & J.A. Pople, Top. Curr. Chem. 40, 1 (1973).
- [65] J.B. Hendricksen, D.J. Cram & G.S. Hammond, "Organic Chemistry", Mc Graw Hill 1970.
- [66] E. Schmitz, Adv. Heterocycl. Chem. 2, 83 (1963).
- [67] E. Schmitz, Adv. Heterocycl. Chem. 24, 63 (1979).
- [68] Specialist Periodical Reports "Saturated heterocyclic Chemistry" Vol. 1-5 by The Chemical Society.
- [69] E. Schmitz, "Dreiringe mit zwei Heteroatomen", Springer Verlag, Berlin und New York 1967.
- [70] R.G. Kostyanovski, G.V. Shustov & G.V. Markov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1974, 2823.

- [71] a) W. Flamme, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin 1969; b) K.W. Eichenhofer & R. Schliebs, German Patent 2,338,761 (1975), nach Chem. Abstr. 83, 28209 (1975); c) T. Konotsune, T. Yauchi & M. Suzuki, Japan Kokai 73/85565, nach Chem. Abstr. 80, 47968p (1974); d) F.D. Greene, U.S. Patent 3804829 (1974).
- [72] S.S. Novikov, L.I. Khmel'nitskii & N.D. Zelinskii, USSR Patent 469699, nach Chem. Abstr. 83, 114364 (1975).
- [73] J.P. Alazard, B. Khmenis & Z. Lusinch, Tetrahedron Lett. 1972, 4795.
- [74] C. Belzecki & D. Mostowicz, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 244.
- [75] E.G.E. Hawkins, J. Chem. Soc. Perkin I 1972, 13.
- [76] a) D. Thomas & D.H. Aue, Tetrahedron Lett. 1973, 1807; b) G. Roblot, G. Lukacs & X. Lusinch, Tetrahedron Lett. 1972, 605; c) J. Parello, M. Riviere, E. Desherces & A. Lattes, Compt. Rend. 1971, 273.
- [77] a) A.F.M. Jqbal, J. Org. Chem. 17, 2791 (1972); b) A.F.M. Jqbal, Helv. Chim. Acta 55, 798 (1972); c) T. Hijama, H. Taguchi, S. Fujita & H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 1863 (1972).
- [78] a) M.G. Pleiss & J.A. Moore, J. Am. Chem. Soc. 90, 4738 (1968); b) M. Schulz & G. West, J. Prakt. Chem. 312, 161 (1970).

- [79] a) J. Swigert & K.G. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 93, 7337 (1971); b) F.D. Greene & S.S. Hecht, J. Org. Chem. 35, 2482 (1970).
- [80] a) T. Akiyama, T. Kitamura, T. Isida & M. Kawanisi, Chem. Lett. 1974, 185, nach Chem. Abstr. 80, 94932 (1974); b) H. Quast & L. Bieber, Angew. Chem. 87, 422 (1975).
- [81] a) F.D. Greene & J.F. Pazos, J. Org. Chem. 34, 2269 (1969); b) C.J. Wilkerson & F.D. Greene, J. Org. Chem. 40, 3112 (1975).
- [82] B. Capon & S.P. Mc Manus, "Neighboring Group Participation", Vol. 1, Plenum Press, New York und London 1976.
- [83] D.R. Boyd, W.B. Jennings, R. Spratt & D.M. Jerina, Chem. Commun. 1970, 745.
- [84] E. Müller in "Methoden der organischen Chemie", Band 10/2, Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.
- [85] K.H. Schündehütte in "Methoden der organischen Chemie", Band 10/3, Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- [86] J.S. Splitter, T.M. Su, H. Ono & M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. 93, 4075 (1971).
- [87] R. Huisgen, H. Seidl & I. Brüning, Chem. Ber. 102, 1102 (1969).
- [88] R. Huisgen, W. Scheer & H. Huber, J. Am. Chem. Soc. 89, 1753 (1967).

- [89] K.G. Taylor, S.R. Isaac & J.L. Swigert, J. Org. Chem. 41, 1146 (1976).
- [90] a) J.M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311 (1970);
b) J.B. Lambert, Top. Stereochem. 6, 19 (1971).
- [91] a) N.D. Emmons, J. Am. Chem. Soc. 78, 6208 (1956); b) ibid. 79, 5739 (1957); c) S.J. Brois, J. Am. Chem. Soc. 90, 506 (1968).
- [92] a) D.R. Boyd, Tetrahedron Lett. 1968, 4561; b) A. Mannschreck, J. Linsz & W. Seitz, Justus Liebigs Ann. Chem. 727, 224 (1969).
- [93] a) F. Montanari, I. Moretti & G. Torre, Chem. Commun. 1968, 1694; b) D.R. Boyd & D. Graham, J. Chem. Soc. (C) 1969, 2648.
- [94] a) F. Montanari, I. Moretti & G. Torre, Chem. Commun. 1969, 1086; b) J. Bjorgo & D.R. Boyd, J. Chem. Soc. Perkin II 1973, 1575.
- [95] A. Mannschreck, R. Radeaglia, E. Gründemann & R. Ohme, Chem. Ber. 100, 1778 (1967).
- [96] A. Mannschreck & W. Seitz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 212 (1969).
- [97] Ch. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding, "Azimine V", in Vorbereitung.
- [98] D.E. Ames & F.T. Grey, J. Chem. Soc. 1955, 3518.

- [99] F.D. Greene & S.S. Hecht, Tetrahedron Lett. 1969, 575.
- [100] R. Renaud & L.C. Leitch, Can. J. Chem. 32, 545 (1954).
- [101] J. Epsztaju & A.R. Katrizky, Tetrahedron Lett. 1969, 4739.
- [102] K.N. Houk, J.M. Chang & P.S. Engel, J. Am. Chem. Soc. 97, 1824 (1975).
- [103] G.M. Badger, R.G. Buttery & G.E. Lewis, J. Chem. Soc. 1953, 2143.
- [104] H.O. Kalinowski & H. Kessler, Top. Stereochem. 7, 295 (1973).
- [105] Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-Geophysik-Technik", Bd. II/6, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.
- [106] Y. Omote, T. Miyake & N. Sugiyama, Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 2446 (1967).
- [107] R.J. Drewer, "The Photochemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups", in S. Patai (ed.), "The Chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups", S. 935, Wiley-Interscience, London-New York-Sidney-Toronto 1975.
- [108] a) W. Webb & H.H. Jaffé, Tetrahedron Lett. 1964, 1875;
b) R. Tanikaga, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 2151 (1968);
c) K.G. Taylor & T. Riehl, J. Am. Chem. Soc. 94, 250 (1972).

- [109] D.J. Anderson, T.L. Gilchrist, D.C. Horwell & C.W. Rees, J. Chem. Soc. (C) 1970, 576.
- [110] M. Karpf, unveröffentlichte Ergebnisse aus der Diplomarbeit, Universität Zürich 1971.
- [111] W. Lwowski, T.W. Mattingly & T.J. Maricich, Tetrahedron Lett. 24, 1591 (1964).
- [112] R.C. Kerber & P.J. Heffron, J. Org. Chem. 37, 1592 (1972).
- [113] R.T. Major, T. Dürsch & H.J. Hess, J. Org. Chem. 24, 431 (1959).
- [114] S.M.A. Hai, Pakistan J. Sci. Ind. Res. 17, 59 (1974).
- [115] M. Egli, unveröffentlichte Arbeit aus diesem Labor, nach der Methode von Y. Jwakura & A. Nabeya, J. Org. Chem. 25, 1118 (1960).
- [116] Sadtler & Heyden in "The Sadtler Handbook of Ultraviolet Spectra" by N.W. Simon (ed.), 1979.
- [117] J.-J. Hediger "Infrarotspektroskopie" in "Methoden der Analyse in der Chemie", Bd. 11, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main 1971.
- [118] W. Lwowski & R.L. Johnson, Tetrahedron Lett. 1967, 891.
- [119] G.G. Spence, E.C. Taylor & O. Buchardt, Chem. Rev. 70, 231 (1970).

- [120] a) F.D. Chattaway & A.D. Walker, J. Chem. Soc. 1927, 323; b) F.D. Chattaway & A.B. Adamson, *ibid* 1930, 157, 843; c) *ibid* 1931, 2792; d) F.D. Chattaway & G.D. Parkes, *ibid* 1935, 1005.
- [121] a) M. Colonna & A. Risaliti, Gazz. Chim. Ital. 91, 204 (1961); b) T. Hirashima, O. Manabe & H. Hyama, Kogyo Kagaku Zasshi 70, 1533 (1967).
- [122] M. Tomkiewicz & M.P. Klein, J. Am. Chem. Soc. 95, 3132 (1973).
- [123] Y. Kim, J.W. Gilje & K. Seff, J. Am. Chem. Soc. 99, 7057 (1977).
- [124] Y. Tamura, N. Tsujimoto, M. Ikeda & K. Tomita, Abstract of the Third International Congress of Heterocyclic Chemistry, Tohoku University, Sendai, Japan, 1971.
- [125] H. Hilpert, unveröffentlichte Arbeiten aus diesem Labor.
- [126] H. Günther "NMR.-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973.
- [127] L. Hoesch, N. Egger & A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 61, 795 (1978).
- [128] K. Grob, Helv. Chim. Acta 51, 718 (1968).
- [129] P.G. Gassman & K.T. Mansfield, Org. Synth. 49, 1 (1969).
- [130] H.D.K. Drew & H.H. Hatt, J. Chem. Soc. 1937, 16.

- [131] A. Schönberg, "Präparative organische Photochemie", S. 19, Verlag Springer, Berlin 1968.
- [132] H.E. Bigelow & D.B. Robinson, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 103 (1955).
- [133] Patent Swiss 307,629 (Cl 36q), 16. August 1955, nach Chem. Abstr. 51, 5113f (1957).
- [134] Patent Ger. 1,189,062 (Cl C 07c), 18. März 1965, nach Chem. Abstr. 62, 16071d (1965).

LEBENS LAUF

Am 19. Februar 1951 wurde ich, Christian Leuenberger, Bürger von Walterswil BE, in Balsthal SO geboren. Nach 6 Jahren Primarschule und 2 Jahren Sekundarschule in Kriens LU besuchte ich das Realgymnasium an der Kantonsschule Luzern, wo ich 1971 mit der Matura Typ C abschloss.

Im Wintersemester 1971/72 immatrikulierte ich mich an der philosophischen Fakultät II der Universität Zürich im Hauptfach Chemie. Nach dem Diplom im Jahre 1976 in organischer Chemie begann ich im Jahre 1977 im Arbeitskreis von Prof. A.S. Dreiding mit der Dissertation. Zwischen 1976 und 1980 war ich als Assistent am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich tätig.

Während meiner Ausbildung besuchte ich Vorlesungen folgender Dozenten:

R. Bachofer, E. Batschelet, K. Bernauer, E. Brun, C. Claude, A. Dreiding, C.H. Eugster, H. Fischer, R. Grauer, K. Hanselmann, H.J. Hediger, H. Heimgartner, K. Herrmann, M. Hesse, L. Hoesch, P. Hoyningen, H. Labhart, W. Ludwig, H. Oswald, W. von Philipsborn, M. Rey, O. Rohweder, P. Rüedi, H. Schmid, V. Schmid, M. Viscontini, G. Wagnière, H. Werner.

